N° D'ORDRE : 88

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marcel ORLIAC
Licencié ès Sciences Physiques
Diplômé d'études Supérieures de Sciences Physiques

1re THÈSE. — DOSAGES D'ÉLÉMENTS CHIMIQUES DISPERSÉS DANS LES MINERAIS.

APPLICATION A LA RECHERCHE DE LEURS SUPPORTS MINÉRALOGIQUES.

2e THÈSE. — LA MÉTALLURGIE DU ZINC ET DU CADMIUM ÉLECTROLYTIQUES.

Soutenues le 4 juillet 1947 devant la commission d'examen.

MM. DUPOUY *Président*
CATHALA, CAPDECOMME *Examinateurs*

TOULOUSE

1947

DOSAGES D'ÉLÉMENTS CHIMIQUES DISPERSÉS DANS LES MINERAIS

APPLICATION A LA RECHERCHE DE LEURS SUPPORTS MINÉRALOGIQUES

UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

FACULTÉ DES SCIENCES

PERSONNEL

Administration.

MM.	Dupouy	Doyen.
	Mignonac	Assesseur.

Honorariat.

MM.	Deltheil	Recteur honoraire, Doyen honoraire.
	Dop	Doyen honoraire.
	Jacob	Professeur honoraire.
	Drach	—
	Bouasse	—
	Sourisseau	—
	Clarens	—
	Camichel	Professeur honoraire, Membre de l'Institut.
	Mengaud	Professeur honoraire.
	Buhl	—
	Duffour	—

Professeurs.

MM.	Roy	Mécanique Rationnelle et appliquée. Corresp. de l'Institut.
	Deltheil	Calcul Différentiel et Intégral.
	Vandel	Zoologie.
	Cathala	Chimie-Physique et Électrochimie.
	Mignonac	Chimie Générale.
	Despax	Zoologie appliquée et Hydrobiologie.
	Escande	Mécanique des Fluides.
	Jacques	Mathémathiques Générales.
	Dupouy	Physique.
	Pichot	Physique.
	Gaussen	Botanique.
	Casteras	Géologie.
	Bedos	Chimie.
	Chalaud	Botanique Agricole.
	Capdecomme	Minéralogie.

Professeurs sans Chaires.

	Nouvel	Zoologie.
	Dupin	Électrotechnique.
	Teissie-Solier	Électrotechnique.
	Gallais	Chimie.

Maîtres de Conférences.

	Morquer	Botanique.
	Rivals	Agriculture.

Chargé de Cours.

	Paloque	Astronomie.

Chargé de Conférences.

	Durand	Astronomie.

Secrétariat.

M.	Ducros	Secrétaire.

N° D'ORDRE : 88

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marcel ORLIAC

Licencié ès Sciences Physiques
Diplômé d'études Supérieures de Sciences Physiques

1re THÈSE. — DOSAGES D'ÉLÉMENTS CHIMIQUES DISPERSÉS DANS LES MINERAIS.

APPLICATION A LA RECHERCHE DE LEURS SUPPORTS MINÉRALOGIQUES.

2e THÈSE. — LA MÉTALLURGIE DU ZINC ET DU CADMIUM ÉLECTROLYTIQUES.

Soutenues le 4 juillet 1947 devant la commission d'examen.

MM. DUPOUY — *Président*
CATHALA, CAPDECOMME — *Examinateurs*

TOULOUSE

—

1947

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548928_0066

DOSAGES D'ÉLÉMENTS CHIMIQUES DISPERSÉS DANS LES MINERAIS.

APPLICATION A LA RECHERCHE DE LEURS SUPPORTS MINÉRALOGIQUES

Par Marcel Orliac,

Licencié ès Sciences Physiques,
Diplômé d'Études Supérieures de Sciences Physiques,
Assistant de Minéralogie à la Faculté des Sciences de Toulouse.

INTRODUCTION

L'étude moderne de la matière cristallisée implique l'utilisation simultanée de techniques très diverses. Pour la mise en œuvre de chacune de ces techniques, il ne peut être question, en général, de faire appel à un spécialiste particulier. Il est donc indispensable, pour le minéralogiste, de disposer de méthodes adaptées à ses besoins et faciles à mettre en œuvre.

Dans le domaine de la chimie analytique, ce souci de simplification a donné naissance aux procédés par voie sèche rendus si efficaces par Braly (9). Toutefois, si les éléments chimiques essentiels d'un minerai peuvent ainsi être décelés assez facilement, les éléments chimiques dispersés échappent à une recherche qui, d'ailleurs, n'est pas quantitative.

Dans ce travail, nous avons voulu combler en partie cette lacune, par la mise au point de quelques méthodes de dosages simples, rapides et sensibles, permettant d'effec-

tuer des analyses locales au sein d'un minerai et de les multiplier sans obstacles techniques insurmontables.

Dans une première partie, nous insisterons sur le problème de l'analyse minéralogique et nous donnerons les raisons qui nous ont conduit à choisir la colorimétrie comme méthode générale de dosage.

Un chapitre sera consacré au rappel de quelques généralités sur la colorimétrie et la néphélométrie et à la description de l'appareil adopté.

Dans une deuxième partie, nous décrirons les méthodes que nous avons mises au point pour le dosage de divers éléments dispersés dans les minerais et les minéraux.

Une troisième partie donnera un exemple d'une application de ces méthodes à la recherche des supports minéralogiques d'éléments chimiques dispersés dans un minerai complexe.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Toulouse, sous la direction de M. le Professeur Capdecomme, auquel nous exprimons notre respectueuse gratitude pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Nous tenons également à remercier la Société des Mines et Fonderies de Zinc de la Vieille Montagne pour l'aide et les facilités de travail qu'elle nous a accordées.

PREMIÈRE PARTIE

LE PROBLÈME DE L'ANALYSE MINÉRALOGIQUE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES DISPERSÉS DANS LES MINERAIS COMPLEXES

Un minerai est généralement un mélange complexe de plusieurs minéraux et peut être, simultanément, source de nombreux éléments chimiques dont les concentrations sont très différentes.

Les éléments chimiques les plus abondants sont régulièrement disposés dans les réseaux cristallins des principaux minéraux composant le complexe. Tantôt ces minéraux eux-mêmes ont des compositions définies, tantôt ils sont des mélanges, en proportions variables, de composés déterminés. Il est évident que si le nombre d'éléments chimiques dosés est au moins égal au nombre des constituants minéralogiques définis qu'ils forment dans le minerai, la composition minéralogique quantitative pourra se déduire de l'analyse chimique et de l'analyse minéralogique qualitative. La valeur des déterminations dépendra de la qualité des observations microscopiques et de la précision des analyses chimiques pour lesquelles existent, en général, des méthodes bien établies.

Les éléments chimiques très peu abondants dans le minerai sont forcément disséminés dans les constituants minéralogiques principaux. La dispersion peut avoir lieu dans des minéraux spéciaux très ténus ou même, à l'échelle atomique, par solution solide dans les réseaux des minéraux essentiels.

Au point de vue minéralogique, la recherche des supports cristallins des éléments dispersés permettra de déterminer des associations géochimiques préférentielles et pourra aider à résoudre des problèmes de genèse.

Au point de vue économique, les impuretés peuvent tantôt accroître la valeur du minerai qui les renferme (or dans le mispickel, argent dans les galènes ou cuivre dans les blendes), tantôt gêner les traitements industriels (germanium dans les blendes et arsenic dans les pyrites). Il est souvent important de pouvoir les localiser dans certains minéraux afin d'orienter les modes de traitement et de réaliser éventuellement des séparations avantageuses.

Au double point de vue minéralogique et industriel, il est donc intéressant de disposer de méthodes analytiques permettant de multiplier les dosages locaux d'éléments chimiques dispersés dans les minerais. Ces méthodes doivent être à la fois simples, rapides et sensibles.

Il est essentiel que les méthodes soient *simples*, car elles sont destinées à des mineurs et des géologues qui doivent pouvoir les utiliser efficacement sans un long apprentissage et qui ne disposent généralement pas de laboratoires bien adaptés aux études chimiques. La simplicité même de ces méthodes doit encourager les minéralogistes à exploiter, sous leur aspect chimique quantitatif, les multiples prélèvements d'échantillons qui sont trop souvent abandonnés dans des tiroirs par suite d'une impossibilité pratique de recourir à l'analyse classique.

Les méthodes doivent être *rapides* afin de permettre au mineur la multiplication des analyses et à l'industriel un contrôle efficace des traitements.

Enfin, il est important que les méthodes soient assez *sensibles* pour permettre effectivement des analyses locales

sur des constituants minéralogiques définis qui devront, parfois, être prélevés à la pince ou à l'aide d'une petite fraise. En permettant de réduire les prises d'essai, la grande sensibilité contribuera, d'ailleurs, à diminuer la durée des opérations (mise en solution, filtrations, etc.).

Une très grande précision dans les déterminations n'est pas toujours indispensable. Il ne s'agit pas d'établir des formules chimiques et on doit tenir compte de la répartition irrégulière des impuretés dans le minerai. La composition chimique varie, en effet, dans un gisement déterminé, d'un échantillon à l'échantillon voisin et, même, dans une poudre finement pulvérisée, d'une prise d'essai à une autre prise d'essai (21). Pour le mineur, il est donc préférable de multiplier les analyses plutôt que de rechercher une précision qui ne donnerait que des résultats illusoires.

Choix des méthodes analytiques.

Pour les dosages envisagés sous cet aspect, on ne peut songer à utiliser les *méthodes gravimétriques* classiques, toujours longues et délicates, et qui demandent des prises d'essai importantes si l'on veut conserver à la précision une valeur acceptable. La sensibilité, parfois très faible, de ces méthodes, ne permet, d'ailleurs pas, dans la plupart des cas, d'isoler et de peser les quantités infimes d'élément cherché.

Les dosages volumétriques, plus rapides et plus simples, sont généralement trop peu sensibles pour la recherche des traces.

La colorimétrie spécifique, qui fait appel à un réactif particulier pour chaque élément (27) (35), offre, en principe, pour le mineur, une solution séduisante au problème du dosage des impuretés, mais on doit reconnaître que cette

solution est, jusqu'à présent, plus théorique que pratique. Les réactifs vraiment spécifiques d'un élément chimique, tant minéraux qu'organiques, sont, en effet, très peu nombreux. Actuellement, cette méthode de recherche trouve surtout son application en analyse qualitative et seulement dans des cas particulièrement simples. Or, dans l'analyse minéralogique, le problème est compliqué par les filiations géochimiques des éléments ; le plus souvent, ceux que l'on trouve associés dans un même minerai sont précisément ceux qui présentent le plus d'analogies chimiques et qui sont, par conséquent, les plus difficiles à séparer (plomb et argent dans les galènes, arsenic et antimoine dans les cuivres gris).

Les méthodes spectrographiques permettent de résoudre avec une grande sensibilité la plupart des problèmes d'analyse qualitative d'éléments dispersés (*).

Par contre, l'analyse quantitative n'est pratiquement réalisable que sur des métaux de haute pureté ou sur des alliages de composition approximativement connue, c'est-à-dire quand le support des impuretés à doser est constant.

La complexité des minerais bruts conduit à des spectres très touffus dont le dépouillement peut être très compliqué sinon inextricable. D'autre part, la persistance et l'intensité des raies ultimes des impuretés à doser sont influencées, dans une large mesure, par les concentrations, très variables, des éléments chimiques essentiels. Un étalonnage microphotométrique rigoureux est donc impossible.

En fait, le dosage spectrographique des minerais reste

(*) D'après Breckpot (15) voici, en grammes, les quantités limites de métaux pouvant être décelées dans 100 g. de zinc ;

Sn	Ag	As	Bi	Cd	Cu	Fe	Ge	Ni	Pb
0,001	0,0001	0,03	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,001	0,0001

subordonné à des séparations et à des concentrations d'éléments chimiques dispersés. Il faut ensuite incorporer ces éléments à un métal de base très pur. Toutes ces opérations sont longues et délicates et l'imprécision atteint souvent 25 % sur les impuretés.

La polarographie, développée par Heyrovsky (5) depuis une vingtaine d'années, peut sembler, au premier abord, apte à résoudre, dans son ensemble, le problème de l'analyse minéralogique des impuretés. La solution contenant les ions à doser est électrolysée à l'aide d'une anode de mercure et d'une cathode à gouttes de mercure. Quand on augmente progressivement le potentiel aux bornes, l'intensité du courant d'électrolyse croît brusquement chaque fois que le potentiel d'un ion est atteint ; d'autre part, ces accroissements d'intensité sont proportionnels à la concentration des ions réductibles. Sur les courbes courant/potentiel ou polarogrammes, l'existence d'un ion déterminé se traduit par une « onde », la dénivellation correspondante permet de mesurer, après étalonnage, la concentration de la solution en élément correspondant. La méthode polarographique est utilisée pour le dosage de petites quantités de métaux dans les alliages, pour l'analyse des matières céramiques, des sucres, des matières colorantes (5). Elle est cependant d'une application délicate et encore restreinte. En pratique, des séparations chimiques s'avèrent nécessaires, ce qui enlève à la méthode une grande partie de ses avantages de rapidité. Comme pour la spectrographie, les frais d'équipement sont élevés. Un apprentissage sérieux est indispensable pour que le facteur personnel influe peu sur la qualité des résultats.

La séparation quantitative et le dosage des différents éléments contenus dans une solution ont, parfois, été résolus par *l'analyse électrolytique*. La séparation est facile si

les potentiels cathodiques des métaux en présence sont suffisamment éloignés les uns des autres ; encore est-il nécessaire de surveiller l'électrolyse pour que la tension aux électrodes ne dépasse pas une valeur limite (emploi d'une électrode auxiliaire au calomel par Lassieur). Si les tensions d'électrolyse des éléments à séparer sont trop voisines, l'opération devient extrêmement délicate et quelquefois même impossible ; il en est ainsi, par exemple, pour l'argent et le mercure, le bismuth et le cuivre, pour lesquels (65) :

Ag^{+}	$+ 0{,}77$ V	$Bi^{\equiv}$	$+ 0{,}40$ V
Hg^{++}	$+ 0{,}75$ V	Cu^{++}	$+ 0{,}35$ V

En faisant disparaître certains ions simples de la solution et en les engageant dans les ions complexes, on peut opérer des séparations qui seraient impossibles directement. Si le complexe est stable, l'ion qui le forme ne se dépose pas ; si, au contraire, le complexe est détruit en cours d'électrolyse le métal est précipité et vient fausser les résultats.

Une étude chimique qualitative préalable de la solution à analyser est donc indispensable, ce qui complique considérablement les opérations et s'accorde peu avec la complexité variable des minerais.

La rapidité, très faible dans les méthodes électrolytiques anciennes, a été augmentée par l'emploi d'anodes tournantes qui communiquent au bain un violent mouvement de rotation. Le dépôt du cuivre, à partir d'une solution de sulfate, qui demandait 8 heures est terminé en 15 minutes. Toutefois, si le temps nécessaire au dépôt du métal a été notablement réduit, les opérations préalables de séparation restent les mêmes et font que les méthodes électrolytiques demeurent, dans la plupart des cas, inférieures aux méthodes chimiques proprement dites, tout au moins au point de vue de la rapidité et de la facilité des opérations.

Quant à la sensibilité, il est bon de remarquer que les traces d'éléments sont très difficiles à déposer. Comme, d'autre part, l'analyse se termine toujours par une pesée, l'on est limité par la sensibilité de la balance qui exige parfois le traitement de quantités prohibitives de minerai.

Enfin, l'emploi des méthodes électrolytiques à potentiels gradués ne peut être confié à de simples manipulateurs, chaque qualité de minerai demandant une étude particulière fort délicate.

En résumé, les méthodes analytiques classiques présentent des inconvénients sérieux pour le problème de la recherche et du dosage des éléments chimiques dispersés au sein des minerais : les unes exigent des opérateurs hautement spécialisés et un outillage important que les laboratoires ne possèdent pas couramment (méthodes spectrographiques, polarographiques, électrolytiques) ; les autres sont relativement peu sensibles (méthodes gravimétriques classiques, méthodes volumétriques) ; toutes enfin, sont longues et délicates, donc mal adaptées à nos besoins particuliers.

Nous avons pensé que la colorimétrie pouvait fournir, actuellement, la base de méthodes simples, rapides et sensibles, capables de résoudre le problème de l'analyse minéralogique des impuretés tel que nous l'avons posé.

GÉNÉRALITÉS SUR LA COLORIMÉTRIE ET LA NÉPHÉLOMÉTRIE

A. — Réalisation de colorations ou de troubles stables. Choix d'un réactif.

Les dosages colorimétriques ou néphélométriques partent du principe suivant :

La concentration d'un élément en solution est liée à l'intensité de la coloration ou du trouble que donne cet élément avec un réactif approprié.

La comparaison d'une solution colorée ou troublée avec des solutions étalons préparées à l'avance dans les mêmes conditions que la solution d'essai, permet d'évaluer, par interpolation, les quantités d'élément entrant en réaction.

Au premier abord, il semble très simple d'effectuer des dosages colorimétriques. Le chimiste dispose, en effet, d'une multitude de réactifs, signalés par de nombreux ouvrages analytiques (22) 27) (35) et parmi lesquels il peut faire un choix. Le travail est relativement aisé lorsqu'il s'agit, pour lui, de déceler un métal dans une solution de ses sels, mais les conditions d'emploi des réactifs étant généralement mal définies, le problème se complique dès que d'autres ions apparaissent à côté de ceux de l'élément cherché.

Une utilisation défectueuse des réactifs est la cause prépondérante des échecs et des déboires enregistrés parfois dans les dosages colorimétriques.

Pour qu'une réaction puisse convenir à un dosage colorimétrique, elle doit posséder les qualités suivantes qui doivent être étudiées méticuleusement, une à une :

Fidélité. — La réaction doit se produire d'une façon suffisamment régulière pour que la coloration ou le trouble, auquel elle donne lieu, soit caractéristique d'une concentration donnée de l'élément dans la solution, avec l'approximation choisie. Or, la fidélité d'une réaction dépend fréquemment des conditions dans lesquelles cette réaction a été effectuée. Interviennent en particulier : le pH du milieu, les concentrations des réactifs, la température. Le réactif doit être choisi de telle sorte que l'évolution de la réaction ne dépende pas, de façon sensible, de facteurs sur lesquels il est difficile d'agir dans une installation sommaire : la température par exemple.

Stabilité. — En général, l'intensité de la coloration ou du trouble augmente dans le temps, après l'addition du réactif. Pour qu'on puisse effectuer une comparaison correcte, il faut que cette intensité atteigne une limite stable au moins pendant quelques minutes. Cette condition doit être particulièrement étudiée dans le cas des troubles pour lesquels le maximum d'opacité est obtenu entre le moment où le grossissement des grains est arrêté et celui où le trouble se dépose.

Rapidité. — L'emploi de la colorimétrie permet d'opérer constamment en milieu liquide, ce qui simplifie et accélère beaucoup les manipulations.

Pour conserver à la méthode ses avantages de rapidité il est indispensable, d'autre part, que la réaction se propage très vite au sein de la solution. Cette condition est généralement remplie par les colorations ; par contre, avec les troubles, la réaction est souvent lente, les grains se développent autour de germes jusqu'à un équilibre qui n'est atteint, parfois, qu'au bout d'un temps fort long. Les efforts du chimiste doivent porter sur la réduction de ce temps.

Sensibilité. — Avec le même élément, la quantité de matière suffisante pour une bonne mesure photométrique est généralement beaucoup plus faible que celle qui serait nécessaire pour une pesée réalisée avec la même précision. C'est de là que découle la haute sensibilité des méthodes colorimétriques ou néphélométriques. La réaction choisie doit être aussi sensible que possible afin de réduire au minimum le poids des prises d'essai.

Certaines réactions utilisées dans ce travail ont une sensibilité comparable à celle des méthodes spectrographiques ou polarographiques ; d'autres, même, ont une sensibilité supérieure.

Enfin il ne suffit pas que l'on puisse détecter des traces infimes d'un élément ; il faut aussi que l'intensité de la coloration ou du trouble augmente notablement avec la concentration. De cette condition dépend essentiellement la précision du dosage.

Spécificité. — La spécificité retentit évidemment sur la rapidité des dosages dans la mesure où elle permet de supprimer des séparations chimiques.

Nous avons signalé que les réactions strictement spécifiques étaient rares. On doit donc utiliser celles qui, répondant aux conditions déjà énoncées, sont susceptibles de le devenir après élimination des ions gênants.

Une réaction qui possède à des degrés suffisants les qualités que nous venons de définir peut servir de base à une méthode colorimétrique.

B. — Procédés de comparaison colorimétriques.

Nous avons essayé successivement les divers procédés de comparaisons colorimétriques en vue de choisir celui qui nous paraîtrait le mieux adapté à nos besoins analytiques.

1) *Procédés de comparaisons visuelles.*

a) Le plus simple des procédés colorimétriques consiste à classer la solution à doser dans une échelle de solutions de titres connus et soumises à la même réaction colorimétrique.

De Koninck (63) conseille de préparer les étalons de façon que leurs concentrations suivent une progression géométrique. Si la concentration d'une solution type est supérieure de 20 % à la concentration de la solution précédente, l'incertitude sur la détermination du titre de la solution inconnue intermédiaire est inférieure à 10 %.

La précision peut être accrue en augmentant la raison de la progression, c'est-à-dire en resserrant les intervalles entre les concentrations.

b) Dans un procédé analogue, on compare la solution à doser avec une seule solution étalon et on dilue, de quantités connues, la plus concentrée jusqu'à ce que les teintes paraissent égales quand on les examine sous la même épaisseur.

c) La méthode de comparaison des colorations sous épaisseur variable part d'un principe moins rudimentaire ; on suppose que le coefficient d'absorption de la solution colorée est proportionnel à la concentration du corps dissous et vérifie la loi de Beer. Pour déterminer le titre x d'une solution, il suffit donc de mesurer l'épaisseur h sous laquelle il faut examiner cette solution pour que sa coloration paraisse identique à celle d'une solution étalon de titre T examinée sous l'épaisseur H :

$$x = T \frac{H}{h}.$$

Les colorimètres usuels du type Dubosq (71) appliquent cette loi. Après divers essais et malgré leur simplicité, nous les avons cependant rejetés par suite de leur précision insuffisante.

En résumé, la simplicité apparente des méthodes de comparaison visuelle peut les faire préférer, dans certains cas, à tout autre procédé, mais elles nous ont montré des inconvénients nombreux :

1° La préparation des solutions étalons avant chaque dosage et les dilutions qui s'imposent presque toujours sont délicates et demandent une grande habitude. La rapidité est donc limitée.

2° La précision est faible et variable pour chaque obser-

vateur qui doit être entraîné à distinguer des différences d'éclat souvent très petites. La fatigue de l'œil lui interdit, d'ailleurs, des observations de longue durée.

3° Il est impossible de se rendre compte de l'évolution de la réaction et de suivre le vieillissement des solutions colorées.

4° Dans les observations néphélométriques, les comparaisons sont beaucoup plus difficiles que dans le cas des solutions colorées et la précision est particulièrement mauvaise.

L'emploi des cellules photovoltaïques résoud très simplement la plupart de ces difficultés.

2) *Comparaisons photoélectriques.*

La cellule photoélectrique permet des comparaisons éminemment objectives.

Une solution colorée ou troublée, placée sur le trajet d'un faisceau lumineux, absorbe une quantité de lumière qui est fonction croissante de l'intensité de la coloration ou de l'opacité du trouble. Si le flux transmis est reçu par une cellule photoélectrique, celle-ci ramène la mesure de l'opacité à celle d'un courant électrique.

Il existe, dans le commerce, de nombreux montages à cellules photoélectriques permettant de comparer deux coefficients de transmission avec une précision qui peut atteindre 0,1 % (64). Les plus perfectionnés emploient une méthode de zéro. Nous disposons d'un montage de ce type, mais nous avons pu, dans la pratique, nous contenter d'un dispositif beaucoup plus rudimentaire en usage au laboratoire de Minéralogie (81).

Nous verrons, en effet, que les incertitudes que provoque cet appareil restent inférieures à celles qui ré-

sultent de la préparation des colorations ou des troubles.

L'appareil utilisé (fig. 1) comprend sur un bâti rigide :

1° Une lampe à filament ramassé, alimentée sous 6 volts par une batterie d'accumulateurs bien chargée ou fonctionnant comme tampon. Le filament est situé au voisinage

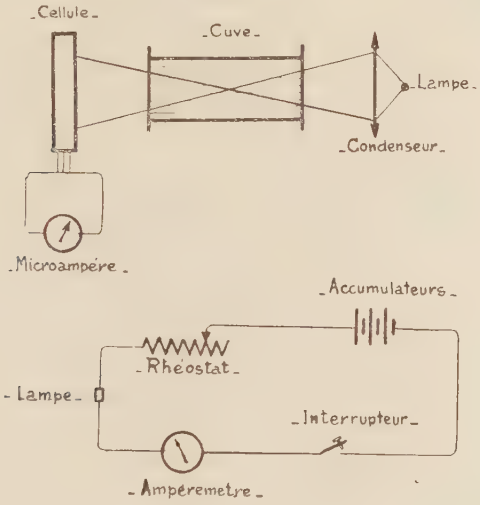


Fig. 1.

du foyer d'une lentille convergente jouant le rôle de condenseur. Dans le circuit de la lampe, un ampèremètre et un rhéostat permettent, le premier de contrôler l'intensité, le second de régler celle-ci.

2° Une cuve à faces parallèles pouvant être déplacée et replacée ensuite dans sa position initiale grâce à des arrêts spéciaux fixés au support.

Les cuves utilisées (fig. 2) pour les différents dosages ont été réalisées en sectionnant un gros tube en pyrex et en collant, à la picéine, sur les sections polies, deux

plaques de verre à faces parallèles. Par usure du tube sur le lapidaire, nous avions pratiqué une ouverture le long d'une génératrice. Nos cuves ont les dimensions suivantes :

Diamètre.....	2,8 cm	2,8 cm
Longueur.....	4,5 cm	8,1 cm
Capacité approximative....	27 cm³	50 cm³

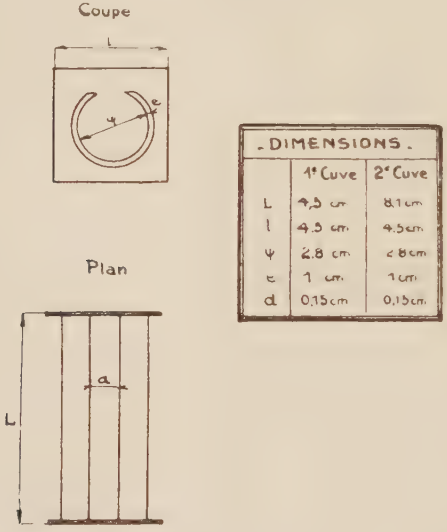


Fig. 2.

3° Une cellule photoélectrique à couche d'arrêt type LMT 3001 B, dont les bornes sont reliées à celles d'un microampèremètre gradué de 0 à 100 et permettant d'apprécier l'intensité à 1/2 microampère près.

Pour éviter toute lumière parasite susceptible d'impressionner la cellule, l'ensemble est enfermé dans une caisse noircie intérieurement et à couvercle mobile.

Précision photométrique.

Les erreurs peuvent avoir diverses causes :

1° Lecture de la déviation du microampèremètre.

L'appareil que nous avons utilisé permet d'apprécier des variations de 1/2 microampère.

2° Fidélité imparfaite de la cellule.

Lorsque la cellule est brusquement éclairée, le courant ne s'établit pas immédiatement à sa valeur définitive, mais prend une valeur légèrement supérieure. Nous avons vérifié qu'il suffit, pratiquement, de l'irradier pendant 1 minute pour atteindre une stabilité parfaite de l'aiguille du microampèremètre.

3° Variations d'éclairement de la source.

Le rhéostat en série sur le circuit permet de régler l'intensité qu'un ampèremètre sensible contrôle à moins de 1/500 près. Cette cause d'erreur est négligeable si l'on utilise des accumulateurs de grande capacité et si on laisse leur débit et la température du filament de la lampe se stabiliser pendant quelques minutes avant les mesures.

En observant les précautions indiquées, l'erreur globale effectuée dans une mesure photométrique se traduit ainsi par des écarts maxima de 1/2 microampère. Pour une déviation moyenne de 50 microampères, la précision photométrique des mesures peut donc atteindre 1 % sans difficultés.

Étalonnage de l'appareil.

A la déviation de l'aiguille du microampèremètre correspond un titre donné de la solution, titre facile à déterminer si l'on a effectué, au préalable, un étalonnage de l'appareil. Cet étalonnage est valable tant qu'aucune modifica-

tion n'a été apportée au dispositif. Il est bon toutefois de le vérifier de temps en temps.

Dans une première expérience, la cuve contenant de l'eau distillée est placée sur le trajet du faisceau lumineux issu de la lampe. A l'aide du rhéostat, on règle l'éclaire-

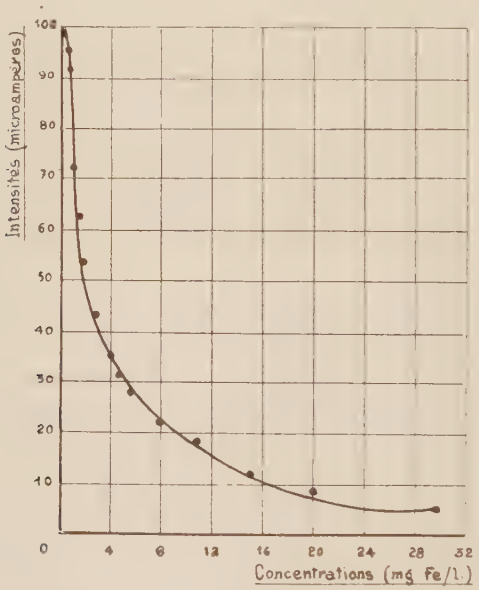


Fig. 3.

ment jusqu'à ce que l'aiguille du microampèremètre se fixe à la graduation 100. On repère, à ce moment, la déviation correspondante de l'ampèremètre situé dans le circuit de la lampe : soit I_0 cette intensité.

On remplace, ensuite, l'eau de la cuve par les différentes solutions étalons et on repère les nouvelles déviations de l'aiguille du microampèremètre, en réglant chaque fois l'intensité du courant de lampe à la valeur I_0. La courbe

$i = f(c)$, i étant la déviation lue sur le microampèremètre, c la concentration correspondante de la solution étalon, constitue la courbe d'étalonnage de l'appareil.

La figure n° 3 représente une courbe d'étalonnage que j'ai réalisée avec des solutions de chlorure ferrique traitées

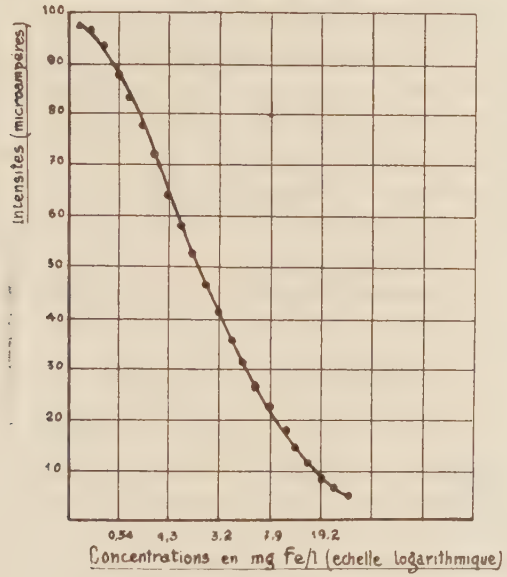


Fig. 4.

par $SCNNH_4$: les intensités du courant de cellule sont portées en ordonnées et les concentrations en abscisses : pour les faibles concentrations, la courbe s'incurve en tournant sa concavité vers l'axe des abscisses ; pour les fortes concentrations, au contraire, les solutions deviennent presque totalement opaques et la courbe devient asymptote à cet axe. Dans les deux cas la précision est faible. Il existe donc, entre ces concentrations limites, une zone de préci-

sion maximum. Pour mettre cette zone en évidence, on prépare les solutions étalons de façon à réaliser une échelle logarithmique de concentrations et l'on construit la courbe $i = f(c)$; le coefficient angulaire de cette courbe indique, par son maximum, la zone de plus grande précision (courbe de la fig. 4).

Pour réaliser une échelle logarithmique de concentrations on part de 1 litre de solution de titre T. On prélève à la pipette 100 cm³ de liqueur et l'on étend ensuite au trait de jauge avec de l'eau distillée. Le titre de la solution ainsi préparée est égal à 9/10 T.

Par prélèvement de 100 cm³ de cette liqueur et remplacement par 100 cm³ d'eau, on obtient une solution de titre $[9/10]^2$ T et ainsi de suite.

On dispose donc finalement de fractions de 100 cm³ dont les titres sont égaux à :

$$T,\quad [9/10]\,T,\quad [9/10]^2\,T,\quad [9/10]^3\,T,\ldots\ldots$$

On établit de la même façon une échelle logarithmique de concentrations de raison 4/5 en prélevant chaque fois 200 cm³ de liqueur et en les remplaçant par un volume égal d'eau distillée.

Les limites de la zone de précision maximum sont les caractéristiques de l'appareil pour une réaction colorimétrique donnée, mais en utilisant certains artifices tels que : éclairement de la solution avec une lumière pour laquelle cette solution est particulièrement absorbante, utilisation d'une cuve plus longue avec augmentation simultanée de l'éclat de la source, on peut évidemment déplacer ces limites vers les faibles concentrations.

Il est, en général, avantageux de répéter chaque dosage : la première mesure est effectuée sur la solution aussi concentrée que possible et donne un ordre de grandeur du titre

cherché, ce qui permet de faire le second dosage en se plaçant, par dilution, dans la zone de précision maximum.

Dans les chapitres suivants, nous exposerons les méthodes que nous avons mises au point en vue du dosage de divers éléments chimiques dispersés dans les minerais ; certaines de ces méthodes, complètement originales, utilisent des réactifs nouveaux ; d'autres font appel à des réactions connues mais encore inutilisées dans les dosages colorimétriques ; pour quelques-unes, enfin, nous avons seulement eu à préciser les conditions d'emploi de réactifs classiques.

L'exposé de chaque méthode présentée comprendra :

1° Le choix du réactif colorimétrique et l'étude de la réaction choisie.

2° L'application à des minerais déterminés.

Au cours de la première partie, nous vérifierons la stabilité, la fidélité, la sensibilité et la rapidité de la réaction colorimétrique et nous étudierons l'influence de différents facteurs : acidité, alcalinité, concentration des réactions sur le développement de la coloration ou du trouble ; nous fixerons enfin la zone de précision maximum.

Dans la deuxième partie nous établirons un mode opératoire tenant compte de l'influence des ions gênants.

Nous terminerons enfin en donnant quelques résultats obtenus sur divers minerais.

DEUXIÈME PARTIE

DOSAGES RAPIDES DE DIVERS ÉLÉMENTS CHIMIQUES DISPERSÉS DANS LES MINERAIS ET LES MINÉRAUX

DOSAGE DU GERMANIUM

Le germanium, concentré dans un petit nombre de minéraux très rares (argyrodite, germanite, canfieldite), est une impureté fréquente des minerais sulfurés et des minéraux. Urbain (126), examinant au spectrographe soixante-quatre échantillons de blende, a trouvé du germanium dans trente-huit d'entre eux. J. Papish (84) l'a décelé, à son tour, dans un grand nombre de minéraux : topazes, leucites, micas, feldspaths, tourmalines, andalousites, pyroxènes, amphiboles, etc.

Il constitue, un élément nuisible, qui exerce une influence néfaste dans la fabrication du zinc électrolytique. Tainton (114) a pu établir, en effet, que sa présence dans le bain d'électrolyse provoque la corrosion des dépôts et la chute du rendement, dès que sa concentration est supérieure à 0,1 mg. par litre ; au-dessus de 1 mg. par litre, le traitement industriel devient impossible.

Les procédés d'élimination qui ont été décrits (74) ne réalisent qu'une purification incomplète des solutions, aussi les industriels préfèrent-ils ne traiter que des minerais purs. Ils sont conduits à mélanger les blendes particulièrement souillées en germanium à des minerais peu germanifères

de manière à constituer une « charge » régulière de concentration acceptable. Pour eux, le dosage simple du germanium dans les minerais est ainsi d'un grand intérêt pratique.

Au point de vue minéralogique, ces dosages très rarement réalisés jusqu'ici nous ont permis de repérer des gisements particulièrement germanifères.

Anciennes méthodes de recherche du germanium.

I. — *Méthodes gravimétriques.* La plupart des méthodes gravimétriques consistent à transformer le germanium en tétrachlorure $GeCl_4$ que l'on sépare des autres éléments par distillation. Après précipitation à l'état de sulfure et calcination, on pèse le bioxyde GeO_2 obtenu (33) (69) (79).

Sans insister sur le détail des opérations, nous pouvons remarquer immédiatement que le résultat ne peut être connu qu'après un temps fort long. La précipitation du sulfure de germanium est en effet très lente : L.-M. Dennis et J. Papish signalent, par exemple, que le filtrat peut encore déposer de petites quantités de sulfure après repos de 48 heures (34). Plusieurs jours seront nécessaires pour effectuer les diverses manipulations dont certaines, comme la calcination, sont très délicates.

Il faut remarquer, par ailleurs, que les teneurs des minerais en germanium sont, en général, très faibles. Pour conserver à la méthode une précision acceptable, la masse de GeO_2 devra être au moins égale à 5 mg. Pour obtenir ce résultat avec un minerai pauvre contenant 2,5 g. de germanium par tonne, la prise d'essai devrait être de 1 kg. 400 ; avec un minerai relativement riche à 15 g. par tonne, on devrait encore opérer sur 250 g. On conçoit que ce dernier

chiffre constitue une limite qui n'est jamais dépassée dans la pratique puisque l'attaque exige un volume d'acide chlorhydrique de l'ordre de 750 cm^3. La distillation et la filtration de quantités de liqueurs plus importantes compliqueraient exagérément des opérations déjà fastidieuses et en ralentiraient la marche. La sensibilité de la méthode est donc rapidement limitée par les volumes des solutions à manipuler. En outre, la nécessité de prises d'essai aussi considérables enlève aux minéralogistes toute possibilité de dosages locaux sur des minerais à faibles teneurs.

II. — *Méthodes volumétriques.* Les méthodes volumétriques de J. Bardet et A. Tchakirian (4) (115) sont peu reproductibles, peu sensibles et très longues ; de plus, la préparation de la liqueur à titrer est très délicate.

III. — *Méthodes spectrographiques.* Les méthodes spectrales sont très fréquemment utilisées pour la détermination du germanium : Goldschmidt et Peters (11) recherchent cet élément jusqu'à des teneurs de 1 g. par tonne mais Breckpot (11) fait remarquer que la technique employée n'est pas reproductible par suite des phénomènes de distillation fractionnée.

Geilman et Brunger (45), Slavin (110), R. Breckpot (15), Schleicher (105) dosent le germanium après l'avoir isolé à l'état de sulfure ou de métal ; la sensibilité de ces méthodes est ainsi considérablement augmentée mais les opérations de séparation sont très longues et délicates.

En résumé, les méthodes spectrographiques sans séparation préalable ne sont applicables qu'à des échantillons bien définis tels que les métaux et les alliages simples. Pour les minéraux il est toujours nécessaire de recourir à une concentration pré-spectrale très délicate, ce qui augmente la sensibilité mais complique exagérément le dosage.

IV. — Enfin *les méthodes colorimétriques* de dosage du germanium préconisées par S. A. Coase (26), A. S. Komarovski et N. S. Polouektov (61), N. S. Polouektov (91), I. P. Alimarin et Ivanov (2) ne donnent pas de résultats quantitatifs satisfaisants ; seule la dernière permet de doser des quantités de germanium de l'ordre de 10 mg. par litre, mais la séparation rigoureuse As/Ge est indispensable et allonge considérablement la durée des manipulations.

La méthode que nous proposons dans ce travail évite cette difficulté et possède une sensibilité supérieure à celles des méthodes précédentes.

Nouvelle méthode de dosage du germanium.

Réactif colorimétrique : L'analogie des propriétés du germanium et du silicium nous a fait penser à utiliser le molybdate d'ammonium et le stannite de potassium. L'acide germano-molybdique, préalablement formé, est réduit par le cation Sn^{++} en donnant, comme avec le silicium (98), une coloration bleue, stable en solution alcaline.

Réactifs utilisés :

I. — Solution de stannite de potassium : cette solution est préparée, au moment de l'emploi, en mélangeant 1 cm^3 de solution A et 10 cm^3 de solution B.

Solution A : solution de chlorure stanneux : dissoudre 15 g. de chlorure stanneux cristallisé dans 35 cm^3 d'acide chlorhydrique pur. Étendre à 200 cm^3 avec de l'eau distillée.

Solution B : dissoudre 10 g. de potasse pure dans 35 cm^3 d'eau.

II. — Solution de molybdate d'ammonium à 90 g. par litre.

Étude de la réaction colorimétrique.

Sensibilité. — Une liqueur neutre, ou faiblement acide, de chlorure de germanium, contenant 0,1 mg. Ge par litre, additionnée de solution de molybdate d'ammonium et d'un excès de solution de stannite de potassium, présente encore la couleur bleue caractéristique.

Stabilité de la coloration avec le temps. — L'opacité de la coloration croît dans les premières minutes qui suivent

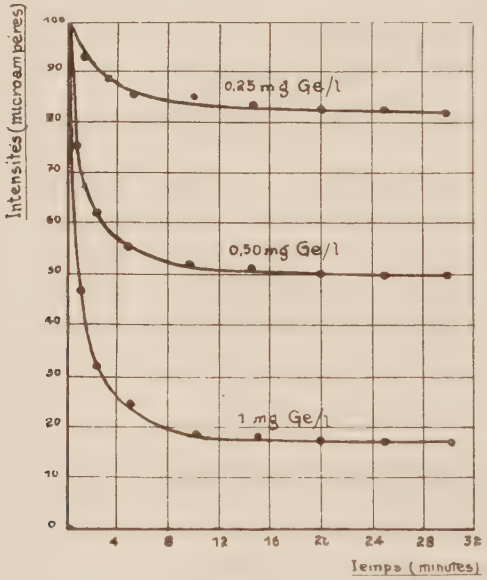


Fig. 5.

l'addition du réactif, comme le montrent les résultats notés dans le tableau I et traduits par les courbes de la figure 5.

L'opacité limite est obtenue, pour toutes les concentrations, après 15 minutes; c'est donc au bout de ce temps que la lecture au microampèremètre doit être faite.

Tableau 1.

TEMPS EN MINUTES	DÉVIATIONS AU MICROAMPÈREMÈTRE		
	0,25 mg. Ge/litre	0,50 mg. Ge litre	1 mg. Ge/litre
1	94	76	47
3	88,5	61	31
5	85	55,5	24,5
10	84	51,5	19
15	82,5	50,5	18
20	82	50	17,5
25	82	50	17,5
30	82	50	17,5

Influence de l'acidité. La solution germano-molybdique doit contenir moins de 2 % d'acide chlorhydrique concentré ; au-dessus de cette limite, il y a formation d'un trouble brun dû au cation Mo^{+++} ; au-dessous, l'opacité de la coloration ne dépend pas de l'acidité de la solution comme en témoignent les résultats du tableau suivant :

Tableau 2.

cm^3 d'acide chlorhydrique dans 100 cm^3 de solution	DÉVIATIONS AU MICROAMPÈREMÈTRE		
	0,2 mg. Ge/litre	0,5 mg. Ge/litre	1 mg. Ge litre
0,25	88	51	17
0,50	89	50,5	17,5
0,75	88,5	50	18
1	89,5	51,5	17
1,5	88	52	17
2	87,5	51	16

Étalonnage de l'appareil photométrique. L'étalonnage a été effectué avec des liqueurs obtenues par dilution d'une

solution dont la concentration en germanium a été déterminée par méthode gravimétrique.

A la liqueur faiblement acide (1 % d'acide chlorhydrique concentré) on ajoute 1 cm³ de solution de molybdate d'ammonium et après agitation 10 cm³ de solution fraichement

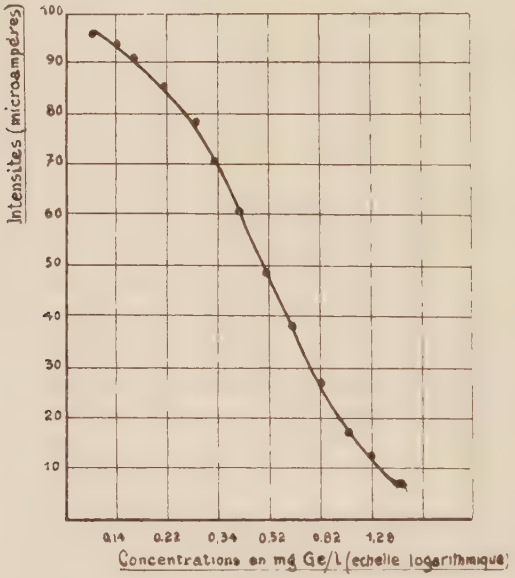


Fig. 6.

préparée de stannite de potassium. On laisse la coloration bleue se développer pendant 20 minutes et on effectue la lecture au microampèremètre.

Précision. Une série d'expériences effectuées sur des solutions de mêmes titres a révélé des écarts maxima de 2,5 microampères. Sur ce total, l'incertitude due à l'appareil photométrique n'intervient que pour 0,5 μ.

Dans la zone de précision maximum, située entre 0,3 et

1 mg. Ge/litre (tableau 3, courbe logarithmique de la figure 6), l'erreur consécutive à la non-reproductibilité de la coloration est de l'ordre de 5 %.

Tableau 3.

CONCENTRATIONS DES SOLUTIONS EN mg. Ge/litre	INTENSITÉS (MICROAMPÈRES)	ÉCARTS ENTRE DEUX LECTURES SUCCESSIVES
1,6	7,5	
1,28	11	2,5
1,02	16	5
0,82	26	10
0,66	37,5	11,5
0,52	49	11,5
0,42	60,5	11,5
0,34	70	9,5
0,27	79	9
0,22	86	7
0,18	91	5
0,14	95	4
0,11	97	2

Applications au dosage du germanium dans les minerais.

Le silicium, donnant une coloration bleue avec le réactif, doit être éliminé de la solution soumise à la colorimétrie. La séparation du germanium par distillation de son tétrachlorure nous a paru être le moyen le plus simple d'arriver à ce résultat.

Acidité de la liqueur à distiller. D'après R. Breckpot (12) et Dennis et Papish (32), la distillation du $GeCl_4$ est totale pour une acidité correspondant au mélange azéotropique HCl-H_2O, soit environ 6 N.

Quand l'acidité est supérieure à ce chiffre, de légères

pertes se produisent, résultant probablement d'un entraînement par les vapeurs d'acide chlorhydrique ; au-dessous de l'acidité 2 N une partie du germanium s'hydrolyse et ne distille plus (12).

La neutralisation de 1 g. de blende grillée exige environ 1,5 cm³ d'acide chorhydrique concentré. En utilisant 30 cm³ d'acide chlorhydrique pour l'attaque de 10 g. de minerai, on se placera donc dans les meilleures conditions d'acidité.

Utilité d'un flacon laveur. Nous avons effectué l'essai suivant :

10 g. de blende contenant 735 g. de germanium par tonne ont été attaqués par 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré ; le mélange a été soumis à la distillation et le distillat recueilli dans un récipient vide. Un dosage colorimétrique nous a montré que ce distillat ne contient que 0,080 mg. de germanium au lieu des 7,35 mg. qui avaient été mis en jeu.

Les vapeurs doivent donc être amenées dans l'eau froide même après passage dans un réfrigérant. Cette observation a été faite également par R. Breckpot (12).

Nous avons vérifié, en outre, l'inutilité d'un second flacon laveur. En effet, une colorimétrie sur le contenu d'un deuxième flacon n'a pas révélé la présence de germanium.

Volume minimum de liqueur à distiller. 10 g. de blende grillée contenant 250 g. de germanium par tonne sont traités par 30 cm³ d'acide chlorhydrique comme il sera indiqué dans le mode opératoire. On distille et on recueille successivement dans 10 cm³ d'eau froide, 4 fractions de 5 cm³ chacune. La colorimétrie sur les distillats donne les résultats suivants :

1re fraction.....	1,5 mg. de	germanium
2e —	0,9	—
3e —	0,05	—
4e —	néant	—

Il suffit donc de recueillir les 20 premiers cm^3 de distillat pour être assuré d'avoir distillé la totalité du tétrachlorure $GeCl_4$.

Cette étude préliminaire nous a permis d'établir le mode opératoire suivant :

Mode opératoire.

10 g. de minerai grillé, finement pulvérisé, sont attaqués dans un ballon à distillation de 200 cm^3 par 30 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. Le ballon est refroidi sous un

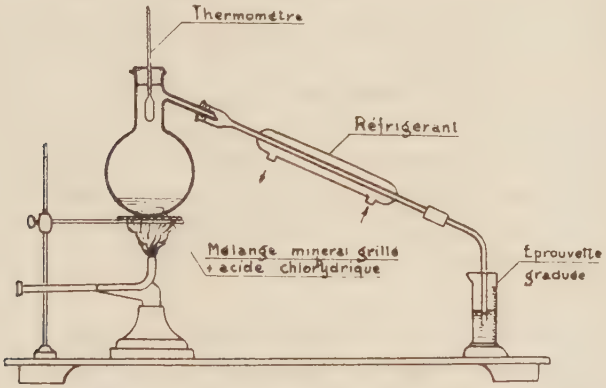


Fig. 7.

courant d'eau pour éviter la distillation prématurée du tétrachlorure $GeCl_4$ qui bout à 86°.

L'arsenic, non complètement éliminé par grillage, est oxydé sous sa forme pentavalente, difficilement volatile, par addition de quelques pincées de chlorate de potassium.

Le ballon est ensuite relié à un réfrigérant horizontal dont le tube recourbé plonge dans une éprouvette graduée contenant 20 cm^3 d'eau distillée.

On chauffe à l'ébullition le mélange minerai grillé-acide chlorhydrique jusqu'à ce que le volume de distillat soit de 20 cm³. A travers la liqueur eau + distillat, d'un volume total de 40 cm³, on fait passer un courant d'air pur de façon à chasser le chlore libre.

Une partie aliquote de cette liqueur est neutralisée exactement et acidifiée ensuite par 10 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Après avoir étendu à 40 cm³ avec de l'eau distillée, on traite par 1 cm³ de solution de molybdate d'ammonium et, après agitation, par 10 cm³ de solution de stannite de potassium. On verse dans la cuve photométrique, on repère la déviation de l'aiguille du microampèremètre et l'on en déduit la teneur du minerai grâce à la courbe d'étalonnage.

Limite de sensibilité du dosage. Avec le photomètre utilisé dans nos expériences et en prenant 10 cm³ de liqueur sur les 40 recueillis en fin de distillation, il est encore possible de doser facilement le germanium dans des minerais en renfermant 3 g. par tonne. L'utilisation d'une quantité plus importante de distillat augmenterait encore la sensibilité de la méthode.

Précision du dosage. De nombreuses déterminations faites sur des prises d'essai d'une même blende finement pulvérisée, ont fait apparaître des discordances atteignant 7 %, presque uniquement dues aux défauts de fidélité de la coloration (5 %). La préparation de la liqueur soumise à la colorimétrie est tellement simple que les erreurs qu'elle entraîne sont presque négligeables.

Durée du dosage. La durée d'un dosage isolé de germanium est de l'ordre de 1 heure 15 minutes. Le travail de manipulation étant presque nul, il est possible de conduire simultanément un grand nombre de dosages.

Remarques. 1) Il est indispensable d'effectuer des essais

à blanc sur les réactifs utilisés pour s'assurer qu'ils ne contiennent pas de traces d'acide silicique susceptible de fausser les résultats. Il faut, en particulier, opérer avec de l'eau distillée, et non avec de l'eau ordinaire qui peut renfermer des silicates solubles.

La neutralisation doit être faite avec des réactifs contrôlés.

II) La méthode que nous venons de décrire peut être appliquée sans modification à tous les minerais sulfurés. Pour les carbonates de zinc, il est préférable de transformer les métaux en sulfates par une attaque à l'acide sulfurique. L'excès d'acide est chassé au four à moufle. La mise en solution dans l'acide chlorhydrique s'effectue ensuite comme dans le cas des blendes.

Résultats de dosages. Nous avons appliqué notre méthode de dosage du germanium à divers échantillons de blende ; pour les minerais fortement germanifères, nous avons comparé les résultats obtenus par la méthode colorimétrique à ceux de la méthode gravimétrique classique ; le tableau ci-dessous montre que la concordance est satisfaisante.

Tableau 4.

PROVENANCE DES ÉCHANTILLONS	TENEURS EN GRAMMES PAR TONNE	
	MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE	MÉTH. GRAVIMÉTR.
Pierrefitte (Hautes-Pyrénées)	22	25
Sentein (Ariège)	5	
Val d'Aran Catalogne	35	32
Bulard (Ariège)	6	
Tremblay (Bretagne	735	710
Bou-Kehil (Algérie)	27	27
Corbières (Aude)	27	25
Corbières	138	135
Ouarsenis (Algérie)	34	32
Bentaillou (Ariège)	moins de 3	

DOSAGE DE L'ÉTAIN

Le dosage de l'étain a toujours été considéré comme très délicat par suite des difficultés d'isolement de ce métal.

Dans les méthodes gravimétriques classiques, l'étain est pesé sous forme de bioxyde SnO_2, obtenu par calcination, soit de l'hydrate (93), soit de l'acide métastannique (13). En présence d'antimoine et après élimination de tous les autres métaux, le procédé couramment employé consiste à effectuer une précipitation sélective du sulfure d'antimoine en solution contenant 25 % d'acide chlorydrique; on filtre et, dans le filtrat amené à neutralité par addition d'ammoniaque, on précipite l'étain par SH_2. Cette opération est particulièrement délicate lorsqu'il s'agit de doser des quantités infimes de métal : en effet, le précipité de sulfure d'antimoine retient toujours de petites quantités d'étain, ce qui peut fausser gravement les résultats : nous avons constaté que des masses d'étain de l'ordre de quelques dixièmes de milligramme étaient complètement retenues par un précipité de sulfure d'antimoine de 100 mg.

Les dosages électrolytiques proposés par Classen et Reis (25), Hollard et Bertiaux (50), Fischer (39) ne peuvent être utilisés que sur des solutions épurées, ce qui exige encore la séparation si délicate de l'étain.

Les méthodes volumétriques sont basées sur les propriétés réductrices des sels stanneux (43).

Elles exigent encore que l'étain soit isolé de tous les éléments susceptibles de s'oxyder dans les conditions de l'expérience. R. Fresenius (43) fait remarquer, par ailleurs, que la transformation de Sn^{**} en Sn^{****} offre des difficultés provenant de l'oxydation des sels stanneux par

l'oxygène de l'air libre ou par l'air dissous dans l'eau employée pour les dilutions. Cette oxydation est difficilement contrôlable, sa rapidité étant fonction du degré de dilution et de l'acidité du liquide.

Les chimistes se sont efforcés de remédier à ces causes d'erreur en effectuant les opérations à l'abri de l'air, dans un courant de gaz carbonique (53), mais les résultats obtenus ne peuvent être regardés comme satisfaisants que lorsqu'il s'agit de doser des quantités d'étain assez importantes.

A notre connaissance, aucune méthode spectrographique de dosage de l'étain dans les minerais n'a été publiée. Par contre R. Breckpot (14) dose l'étain dans le cuivre métal après concentration chimique.

Bien que la sensibilité soit remarquable (1 g. d'étain par tonne), ce procédé n'est pratiquement pas utilisable pour le dosage de l'étain dans les minerais, le travail préliminaire de séparation étant excessivement délicat.

Enfin, de nombreux réactifs colorimétriques ont été utilisés pour la recherche qualitative et quantitative des traces d'étain (29), en particulier :

1) Le molybdate d'ammonium qui se colore en bleu en présence d'étain bivalent (68).

La sensibilité de la réaction est faible et égale à $5.\ 10^{-4}$.

2) Le chlorure ferrique et la diméthylglyoxime en milieu tartro-ammoniacal, qui donnent une coloration rouge avec les sels stanneux (35).

La sensibilité est voisine de 10^{-6} mais nous avons constaté que la coloration, très sensible aux différences de concentration en ammoniaque, était difficilement reproductible.

3) Le chlorure mercurique qui, réduit par l'étain bivalent, précipite à l'état de chlorure mercureux blanc, puis à l'état de mercure noir (123).

Le précipité, instable, ne tient pas en suspension et ne peut servir à un dosage néphélométrique.

4) La cacothéline qui donne avec tous les réducteurs une coloration violette (46).

Dans les conditions les plus favorables (milieu acide : 10 % HCl) la couleur atteindrait un maximum d'intensité au bout de 10 minutes environ pour s'atténuer assez vite et disparaître. L'emploi de ce réactif reste donc limité à l'analyse qualitative.

5) Le dithiol qui forme, en milieu acide, un complexe rouge avec Sn^{**} jusqu'à des concentrations de 10^{-6}. Un procédé de dosage colorimétrique de l'étain, basé sur l'emploi de ce réactif, a été mis au point par R. E. D. Clark (24). L'inconvénient de la méthode est qu'elle exige l'isolement de l'étain, le dithiol donnant des colorations ou des précipités avec un grand nombre de métaux : le complexe de l'antimoine étant jaune clair, la séparation Sn/Sb, dans le groupe des sulfo-acides, est indispensable.

En résumé, on voit que les méthodes déjà utilisées pour le dosage de l'étain sont longues, parfois compliquées, toujours peu sensibles ou peu précises ; notre but a été de leur substituer un procédé analytique simple, rapide et sensible.

Principe de la méthode nouvelle. — Nous avons déjà signalé les inconvénients que présente l'isolement de l'étain sous forme de cation stanneux ; l'oxydation spontanée à l'air de l'ion Sn^{**} est une source d'erreurs que nous avons voulu éviter en opérant sur l'étain tétravalent Sn^{****}.

Le choix du réactif est, dès ce moment, très limité. Lange (64) utilise l'hydrogène sulfuré qui précipite le sulfure S_2Sn colloïdal ; il évalue ensuite la quantité d'étain par comparaison avec des solutions étalons traitées dans les mêmes conditions que l'essai. La précision d'une telle

méthode est très faible : avant le passage de SH_2, l'étain doit être porté à sa valence maximum par l'addition d'eau de brome ; l'excès d'oxydant donne, par la suite, avec l'hydrogène sulfuré, un précipité de soufre libre qui vient augmenter l'opacité du trouble S_2Sn.

Même en l'absence d'oxydant et en milieu d'acidité bien déterminée, la fidélité de la réaction est médiocre : nous avons trouvé, sur une série de 5 mesures portant sur 5 prises d'essai identiques d'une même solution, que l'écart des résultats extrêmes atteint 20 %.

Un autre réactif de l'ion Sn^{****}, déjà signalé par A. Kling et L. Lassieur (57), est le cupferron. Ce corps donne des précipités avec de nombreux métaux ; cependant, le trouble qu'il forme avec l'étain tétravalent convient parfaitement à un dosage néphélométrique si l'on opère dans les conditions suivantes que nous avons déterminées.

Étude de la réaction néphélométrique.

Réactif utilisé : Nous utilisons une solution de cupferron à 5 % préparée de la façon suivante :

On dissout à froid 5 g. de cupferron et 1 g. de sulfite de soude dans 100 cm^3 d'eau ammoniacale contenant 5 cm^3 d'ammoniaque à 22° Bé. On filtre sur papier à grain serré.

Influence de l'acidité. L'acidité de la solution a une grande influence sur la formation et le développement du trouble. Pour toutes les concentrations, l'opacité du trouble croît, d'abord, en même temps que l'acidité, atteint une valeur limite pour des solutions contenant 5 à 10 % d'acide chlorhydrique concentré, puis diminue pour des acidités supérieures. Les solutions contenant 20 % d'acide chlorhydrique sont pratiquement limpides.

Le tableau 5 reproduit les résultats obtenus avec des

TABLEAU 5.

cm^3 d'acide chlorhydrique concentré dans 100 cm^3 de solution	Intensités (microampères)			
	0,5 mg. Sn./l.	1 mg. Sn/l.	2 mg. Sn./l.	3,5 mg./l.
0,5	92	80	59,5	32,5
1	91	79	57,5	30
2	89,5	76	54	28
4	88	72,5	49	26
6	87,5	72	48	25
8	87,5	72	48	25
10	88	72,5	48,5	25
12	92	77,5	53	26,5
14	94,5	87	62	32
16	95,5	94	84	54
18	96,5	95,5	93	91
20	97	97	96	95

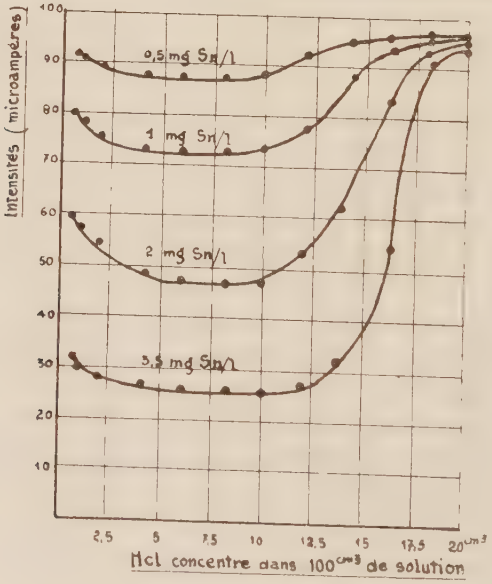


FIG. 8.

solutions à 0,5, 1, 2, et 3,5 mg. d'étain par litre, troublées par 1 cm³ de solution de cupferron. La variation de la transparence en fonction de l'acidité est représentée par les courbes de la figure 8.

Il découle de ce tableau que la précision maximum est atteinte pour des solutions contenant environ 8 % d'acide chlorhydrique concentré.

Sensibilité. En utilisant la cuve de 50 cm³ et dans les meilleures conditions d'acidité, l'aiguille du microampèremètre subit encore une déviation mesurable pour des teneurs en étain égales à 3.10^{-7}, soit 0,3 mg. de Sn par litre.

Stabilité. Nos essais de stabilité en fonction du temps ont été effectués sur des solutions contenant 1, 2, et 3,5 mg. d'étain par litre. Les résultats, résumés dans le tableau 6, sont représentés sur les courbes de la figure 9.

Tableau 6.

TEMPS EN MINUTES	DÉVIATIONS AU MICROAMPÈREMÈTRE		
	1 mg. Sn/litre	2 mg. Sn/litre	3,5 mg. Sn/litre
1	87,5	67	43
3	80,5	56,5	31
5	78	53	28
10	74,5	49,5	25,5
15	72,5	48	24
20	72	47,5	23,5
25	71,5	47	23
30	71	46,5	22,5

On voit que l'opacité du trouble croît très rapidement dans les premières minutes qui suivent l'addition du réactif, pour tendre vers une limite au bout d'un quart d'heure ; à partir de ce moment l'augmentation de l'opacité est très

lente et la lecture peut être faite avec une erreur inférieure à 0,5 microampère. Chaque déviation est donc caractéristique d'une teneur donnée, ce qui justifie l'utilisation d'une courbe d'étalonnage.

Fidélité. Nous avons vérifié la bonne reproductibilité des

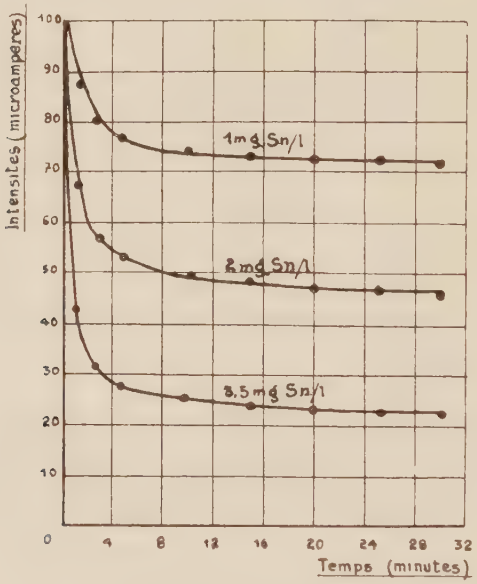


Fig. 9.

troubles sur des solutions titrées à 0,5, 1, 2, et 2,5 mg. d'étain par litre.

L'écart maximum observé entre 2 solutions d'égales concentrations est de 2 microampères.

Précision. Une série de mesures effectuées sur des solutions d'étain dont les titres diminuent en progression géométrique de raison 4/5 nous a donné les résultats ci-dessous :

TABLEAU 7.

Concentrations des solutions..... (mg Sn litre).	9	7,2	5,8	4,7	3,8	3	2,4	1,9
Intensités..... (microampères).	3,5	6	9,5	14,5	21,5	30,5	40,5	49,5
Concentrations des solutions.... (mg Sn/litre).	1,5	1,2	0,98	0,78	0,62	0,5	0,4	0,32
Intensités..... (microampères).	58	65,5	72	77,5	82,5	86,5	90	92,5

L'inflexion de la courbe logarithmique de la figure 10

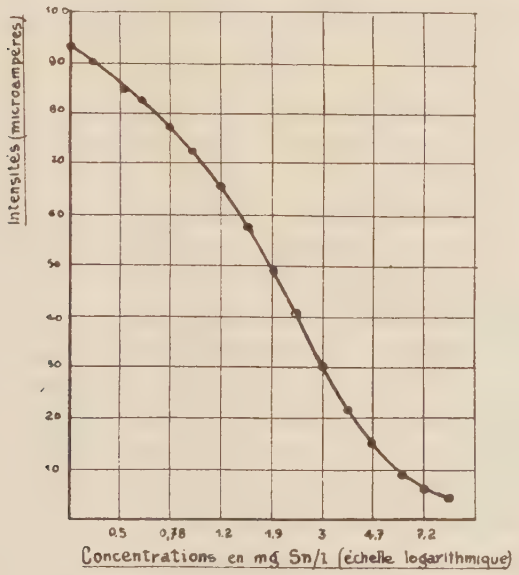


FIG. 10.

montre que la zone de précision maximum se situe entre 1,2 et 4,5 mg. d'étain par litre.

Dans cette zone le défaut de reproductibilité des troubles introduit une erreur maximum de l'ordre de 5 % sur la concentration.

Étalonnage de l'appareil.

L'étalonnage est effectué à partir de volumes connus de solutions titrées ; après addition de 4 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré, on dilue et on ajoute 1 cm^3 de solution de cupferron.

On complète le volume à 50 cm^3 avec de l'eau distillée et l'on effectue la lecture au microampèremètre au bout de 15 minutes.

Application aux minerais et minéraux.

Principe de la méthode. La mise en solution provoque des difficultés très variables pour l'entraînement complet de l'étain. Nous avons constaté que l'attaque sulfo-alcaline par le mélange $S\text{-}CO_3Na_2$ est, de beaucoup, la plus satisfaisante. L'étain passe à l'état de sulfostannate de sodium d'où il est facile de le précipiter par l'addition ménagée d'acide chlorhydrique.

Si, dans la solution, l'étain est le seul métal précipitable sous forme de sulfure, l'action de SH_2 n'est efficace que si la concentration dépasse 10^{-5} ; par contre, nous avons constaté qu'en présence d'antimoine, l'étain précipite encore quantitativement pour des concentrations égales à 10^{-7} ; cette remarque nous a permis d'effectuer des dosages avec une sensibilité inconnue jusqu'ici.

A la liqueur de sulfostannate, on ajoutera donc quelques cm^3 d'une solution d'un sel d'antimoine. L'addition d'acide

chlorhydrique provoquera la formation d'un précipité de S_3Sb_2 entraînant la totalité de l'étain présent dans la solution.

La néphélométrie sera effectuée sur la solution obtenue en reprenant le précipité de sulfures par l'acide chlorhydrique dilué.

Le dosage comprendra donc trois étapes :

1) attaque du minerai,

2) élimination des ions gênants (Fe, Bi, Cu, Pb....) et entraînement de l'étain,

3) réaction néphélométrique.

Mode opératoire.

1) *Attaque du minerai.* Dans un creuset de porcelaine, on mélange 2 g. de minerai grillé, finement pulvérisé, avec 5 g. de fleur de soufre et 5 g. de carbonate de sodium sec.

On couvre le creuset et l'on chauffe jusqu'à ce que tout le soufre en excès soit brûlé. En reprenant par l'eau chaude on dissout l'étain à l'état de sulfostannate. Une filtration permet de séparer l'insoluble.

2) *Élimination des ions gênants et entraînement de l'étain.* Au filtrat on ajoute successivement 10 cm^3 d'ammoniaque, 10 cm^3 d'une solution de chlorure d'antimoine à 1 % et quelques cm^3 de solution de sulfite de soude jusqu'à décoloration de la liqueur. Les sulfures de fer, cuivre, et bismuth précipitent et sont éliminés par filtration.

La liqueur filtrée est additionnée d'acide chlorhydrique goutte à goutte, jusqu'à réaction acide à l'hélianthine. Après filtration et lavage du précipité de sulfures d'antimoine, d'étain et d'arsenic, on redissout dans l'acide chlorhydrique dilué 3 cm^3 H_2O + 12 cm^3 HCl concentré.

3) *Réaction néphélométrique.* La solution est chauffée pour chasser SH_2; après refroidissement et oxydation par quelques gouttes d'eau de brome, on neutralise exactement par l'ammoniaque, ce terme étant marqué par la disparition de la couleur jaune due au brome. On acidifie à nouveau par 4 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, on transvase dans un ballon jaugé de 50 cm³, on dilue, on ajoute 1 cm³ de solution de cupferron et l'on étend jusqu'au trait de jauge.

La lecture au microampèremètre est faite après 15 minutes.

Remarques. Comme dans tous les dosages de traces d'élément, il est indispensable d'effectuer des essais de contrôle sur les réactifs. L'acide chlorhydrique utilisé pour la dissolution du précipité de sulfure doit être exempt de toute trace de fer, ce métal donnant avec le cupferron un composé jaune insoluble.

Précision et résultats de dosages. Pour vérifier notre méthode de dosage de l'étain, nous avons fait des essais sur des mélanges synthétiques préparés de la façon suivante :

1° Nous avons d'abord attaqué, comme il est indiqué plus haut, 10 prises d'essai de 2 grammes d'une blende grillée exempte d'étain; nous avons ensuite mélangé les différentes solutions de polysulfure de manière à constituer une liqueur homogène. Dans 10 erlenmeyers de 500 cm³, numérotés de 1 à 10, nous avons versé 200 cm³ de cette liqueur d'attaque.

2° Dans 100 cm³ de solution titrée d'étain à 1 mg. Sn litre on a précipité l'hydrate $Sn(OH)_2$ par l'ammoniaque, suivant la méthode indiquée par Treadwell (123). La calcination de cet hydrate a donné le bioxyde SnO_2 sur lequel on a opéré la fusion sulfo-alcaline. On a repris par l'eau

chaude et on a étendu la solution à 1 litre ; chaque cm^3 de cette liqueur contenait donc 0,1 mg. Sn.

Après une nouvelle dilution au 1/10, nous avons constitué une solution de teneur égale à 0,01 mg/cm^3.

Dans les erlenmeyers contenant la dissolution du minerai, nous avons ajouté des quantités connues de cette solution titrée de sulfostannate alcalin et nous avons effectué les dosages néphélométriques.

Voici les résultats obtenus :

Tableau 8.

ÉCHANTILLONS N^{os}	Sn AJOUTÉ EN mg.	Sn RETROUVÉ EN mg.
1	0,02	0,017
2	0,03	0,027
3	0,05	0,045
4	0,08	0,075
5	0,10	0,09
6	0,15	0,15
7	0,18	0,17
8	0,20	0,20
9	0,25	0,22
10	0,30	0,27

Les écarts extrêmes sont de l'ordre de 10 % ; nous avons vu que, sur cette valeur, une incertitude de 5 % doit être attribuée au manque de fidélité de la réaction néphélométrique.

Sensibilité et rapidité. En 1 heure 30 minutes et à partir d'une prise d'essai de 2 g., le dosage de l'étain par voie néphélométrique a pu être réalisé très facilement jusqu'à des concentrations de 10 g. par tonne de minerai. Cette limite peut, d'ailleurs, être aisément reculée par des modifications simples apportées au dispositif néphélométrique.

DOSAGE DU MOLYBDÈNE

Le molybdène que l'on trouve parfois en très petites quantités dans les roches acides (88), est dosé gravimétriquement sous forme d'anhydride MoO_3 (121) ou de molybdate de plomb (20). Ces méthodes sont longues, peu sensibles et délicates ; elles ne sont applicables qu'après élimination des ions gênants : arsenic, tungstène, en particulier.

Le dosage électrolytique du molybdène, préconisé par Schicht (104), Smith et Hoskinson (111), à partir d'une solution ammoniacale de molybdate d'ammonium, donne de mauvais résultats.

Toutes les méthodes volumétriques préconisées (19), (44) (120) ont une sensibilité faible. La seule qui permette de doser des quantités de molybdène de l'ordre du dixième de milligramme, est celle indiquée par Travers (119) mais cette méthode exige la séparation préalable du molybdène de de tous les oxydes facilement réductibles ; c'est ainsi que le le tungstène doit être éliminé.

Il existe enfin un grand nombre de réactions permettant de déceler le molybdène dans les solutions de ses sels (62) (70) (75) (76) (92) (98). Seule, la dernière, qui utilise l'ion sulfocyanure permet un dosage précis du molybdène. Nous avons constaté, en effet, qu'elle satisfait aux conditions d'un dosage colorimétrique applicable aux traces.

Étude de la réaction colorimétrique.

Réactifs utilisés : I. — Solution de chlorure stanneux à 7 %.

II. — Solution saturée de sulfocyanure d'ammonium.

Influence de l'acidité. Nous avons étudié l'influence de l'acidité sur des solutions contenant 2, 13, 30 et 60 mg. de molybdène par litre. Après addition de quantités connues d'acide chlorhydrique concentré, les liqueurs ont été traitées par 1 cm³ de chaque réactif.

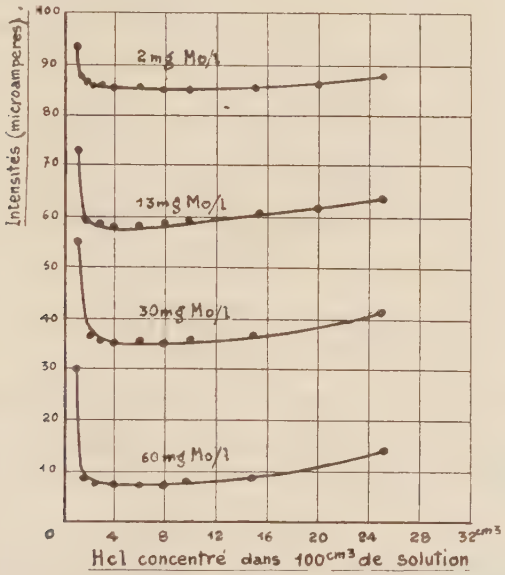


Fig. 11.

Les résultats des mesures d'opacité sont reproduits dans le tableau 9 et représentés sur les courbes de la figure 11.

On voit que pour toutes les concentrations comprises entre 2 et 60 mg. Mo/litre, l'opacité reste constante et maximum pour des solutions contenant 1 à 10 % d'acide chlorhydrique concentré. Pour des acidités supérieures à 10 %, l'opacité diminue ; une solution à 13 mg. de molybdène par litre est pratiquement incolore lorsqu'elle con-

Tableau 9.

cm³ d'acide chlorhydrique concentré dans 100 cm³ de solution	intensités (microampères)			
	2 mg. Mo/l.	13 mg. Mo l.	30 mg. Mo l.	60 mg. Mo l.
0,5	93,5	73,5	55	30
1	86	59,5	35,5	8,5
1,5	85,5	59	34,5	7,5
2	85,5	59	34,5	7,5
2,5	85,5	59	34,5	7,5
3	85,5	59	34,5	7,5
3,5	85,5	59	34,5	7,5
4	85,5	59	34,5	7,5
6	85,5	59	34,5	7,5
8	85,5	59	34,5	7,5
10	85,5	59,5	35	8
15	86,5	60,5	36,5	8,5
20	87,5	61,5	38	11,5
25	89	63	41	14,5

tient 70 % d'acide chlorhydrique (tableau 10, courbe de la figure 12).

Tableau 10.

cm³ d'acide chlorhydrique dans 100 cm³ de solution	3	6	10	15	20	25	30	40	50	60	70
intensités	59	59	59,5	60,5	61,5	63	65	70,5	80	91,5	98

Stabilité de la coloration en fonction du temps. Les résultats du tableau 11 ainsi que les courbes de la figure 13 montrent que l'opacité augmente dans les premières minutes qui suivent l'addition du réactif colorimétrique

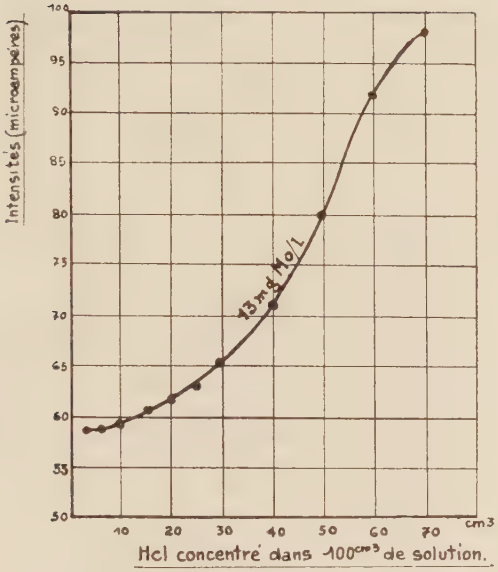


Fig. 12.

Tableau 11.

TEMPS EN MINUTES	INTENSITÉS (MICROAMPÈRES)					
	60 mg. Mo/l.	30 mg. Mo/l.	16 mg. Mo/l.	8 mg. Mo/l.	4,5 mg. Mo/l.	2,5 mg. Mo/l.
0,5	10,5	45	64	77	84	92
1	8,5	40,5	60,5	74	81,5	89
2	7	36,5	57,5	72,5	80	87
3	7	35	56	71,5	79,5	86
4	7	34,5	55,5	71	79	85,5
5	7,5	34,5	55	70,5	78,5	85
6	8,5	34,5	55	70,5	78,5	84,5
7	10	34,5	55	70,5	78,5	84,5
8	12	35	55	70,5	78,5	84,5
9	14	35,5	56	70,5	78,5	84,5
10	16	36,5	67	70,5	78,5	84,5
15	32	45	62	72,5	81	86,5
20	48	56	67	75	85	90

pour atteindre sa valeur maximum au bout d'un temps d'autant plus court que la concentration est plus forte :

2 minutes pour une teneur de 60 mg. Mo par litre.
4 — 15 —
6 — 2 —

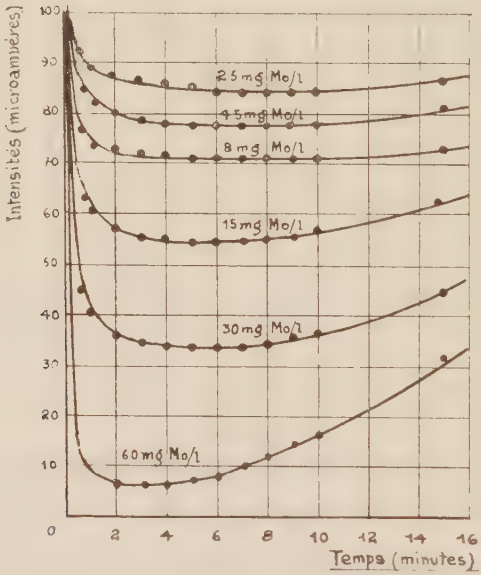


Fig. 13.

En outre, l'opacité limite est stable d'autant plus longtemps que la concentration est plus faible :

3 minutes pour une concentration de 60 mg. Mo par litre.
4 — 16 —
5 — 2,5 —

Sensibilité de la réaction. En utilisant la cuve de 50 cm³ et en éclairant la cellule photoélectrique avec de la lumière

blanche, la limite de sensibilité est de 0,6 mg. de molybdène par litre de solution ; nous avons pu reculer cette limite à 0,2 mg/litre en opérant en lumière bleue.

Étalonnage. A des quantités connues de liqueur neutre titrée, on ajoute 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, 1 cm³ de solution saturée de sulfocyanure d'ammonium et 1 cm³ de solution de chlorure stanneux à 7 %. On étend à 50 cm³ avec de l'eau distillée et on verse immédiatement

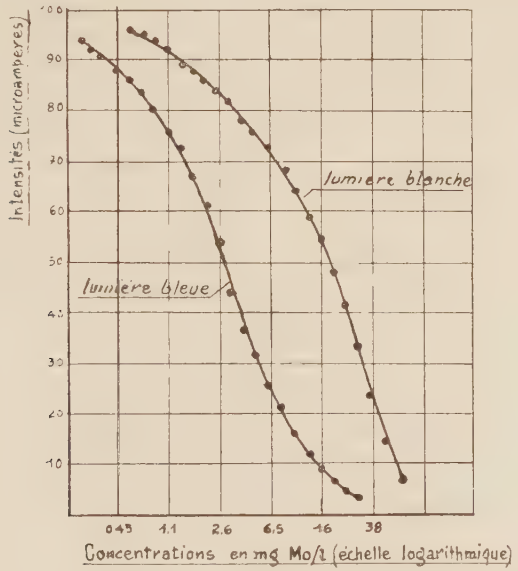


Fig. 14.

dans la cuve photométrique ; l'aiguille du microampèremètre se déplace lentement pour se fixer à une division bien déterminée que l'on repère.

Précision. En partant de solutions dont les titres varient de 20 %, les résultats obtenus montrent que la zone de pré-

cision maximum est comprise entre 20 et 60 mg. de molybdène par litre en lumière blanche, entre 2 et 6 mg. de molybdène par litre en lumière bleue (tableau 12, courbes de la figure 14).

Tableau 12.

CONCENTRATIONS DES SOLUTIONS EN mg DE MOLYBDÈNE PAR LITRE	DÉVIATIONS AU MICROAMPÈREMÈTRE		ÉCARTS ENTRE 2 LECTURES SUCCESSIVES	
	lumière blanche	lumière bleue	lum. blanche	lum. bleue
60	7			
48	15,5		8,5	
38	25		9,5	
30	34,5	3,5	9,5	
24	42	5	7,5	1,5
20	48,5	7	6,5	2
16	54,5	9		2
12,8	60	12	5,5	3
10,2	65	16	5	4
8,2	70	20,5	5	4,5
6,5	73,5	25	3,5	5
5,2	76,5	30,5	3	5,5
4,2	79	36,5	2,5	6
3,3	81,5	43,5	2,5	7
2,6	83,5	53	2	9,5
2,1	85,5	60,5	2	7,5
1,7	87,5	66,5	2	6
1,3	89,5	72	2	5,5
1,1	91,5	76,5	2	4,5
0,9	93,5	80	2	3,5
0,7	95	83	1,5	3
0,55	96	86	1	3
0,45		88,5		2,5
0,35		90,5		2
0,25		92,5		2
0,20		94,5		2

Nous avons vérifié la fidélité de la coloration sur des solutions à 2, 15 et 30 mg. Mo par litre dont l'acidité corres-

pond à 2 % d'acide chlorhydrique ; les écarts extrêmes entre les déviations relatives à deux solutions de même titre ont été de 1 microampère, ce qui, dans la zone de précision maximum, correspond à une incertitude de 2 % sur la concentration.

Application aux minerais et aux minéraux.

Dans un creuset en nickel muni d'un couvercle, on fond 1 gramme de matière finement pulvérisée avec 4 g. d'un mélange à parties égales de CO_3K_2 et CO_3Na_2. Après refroidissement, on reprend par l'eau, on filtre, on neutralise le filtrat par HCl et l'on fait bouillir pour chasser CO_2. Après addition de 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré on complète à 100 cm³ avec de l'eau.

La réaction colorimétrique est effectuée sur une partie aliquote de cette liqueur.

De nombreux dosages effectués sur des prises d'essai différentes d'un même minerai ont révélé des écarts extrêmes de 6 % entre les teneurs. Ces écarts tiennent surtout à des défauts de mise en solution ou à un manque d'homogénéité dans la répartition du métal au sein du complexe.

Avec une prise d'essai de 1 g., comme il est indiqué dans le mode opératoire, la limite de sensibilité est de l'ordre de 20 g. par tonne de minerai. La durée d'un dosage isolé est de 45 à 50 minutes.

DOSAGE DU TUNGSTÈNE

Le minerai de tungstène le plus important est le wolfram, tungstate double de fer et de manganèse, souvent associé à la cassitérite dans les granites et pegmatites.

Comme la roche brute renferme rarement plus de 2 %

de tungstène (88), il est important de disposer d'une méthode analytique sensible permettant de doser de faibles quantités de métal.

Anciennes méthodes de dosage.

a) *Méthodes gravimétriques.*

Dans la plupart des méthodes gravimétriques, on transforme le tungstène en trioxyde WO_3 que l'on pèse. Les réactifs de précipitation utilisés à cet effet : acide chlorhydrique (42), benzidine (59), nitrate mercureux (123), sont peu sensibles et peu spécifiques : une séparation souvent délicate (118) est toujours indispensable.

L'emploi de la cinchonine par Tchillikin (116) et de la rhodamine B par Oats (80) a permis la séparation de faibles quantités de tungstène mais, d'après Box (8), la précipitation est incomplète. Les erreurs peuvent atteindre 30 %.

b) *Méthodes spectrales.*

1. S. H. Wilson et Fieldes (129) dosent le tungstène dans les roches par une méthode combinée chimique et spectrographique.

Très sensible, cette méthode est excessivement délicate et fort longue. D'après les auteurs eux-mêmes, l'étalonnage du microphotomètre doit être effectué sur des échantillons types contenant du titane, du sulfate de calcium et du sulfate de magnésium en quantités sensiblement égales à celles que renferment les résidus à analyser. L'étalonnage n'est donc valable que pour une série de minéraux bien définis.

2. Scobie (107) a publié une méthode spectrographique de dosage du tungstène dans les minerais qui permet de déceler 2 g. de métal par tonne.

Une concentration pré-spectrale est encore indispensable : le tungstène est entraîné par le précipité d'hydroxyde d'aluminium. Les remarques que nous avons faites sur la méthode précédente sont encore valables.

c) *Méthodes colorimétriques.*

Les méthodes colorimétriques connues utilisent la coloration bleue que l'acide tungstique donne sous l'action des réducteurs : métaux en solution acide (49, chlorure titaneux (117). Pour la première de ces méthodes les réducteurs sont les suivants :

$$Zn + HCl$$
$$Sn + HCl$$
$$Cl_2Sn + HCl$$

Pour un volume de 10 cm³ l'acidité de la liqueur soumise à la réduction doit être de 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré.

A partir de ces données, nous avons déterminé la sensibilité de la coloration bleue, en opérant à froid et à chaud et avec les trois réducteurs indiqués. Les résultats sont résumés dans le tableau 13.

Tableau 13.

RÉDUCTEURS UTILISÉS	SENSIBILITÉ LIMITE EN mg W/LITRE					
	RÉDUCTION A FROID			RÉDUCTION A CHAUD		
	APRÈS 1/4 D'HEURE	APRÈS 1/2 HEURE	APRÈS 1 H.	APRÈS 1/4 H.	APRÈS 1/2 H.	APRÈS 1 H.
Zn+HCl.....	80	52	44	36	36	36
Sn+HCl.....	72	60	48	40	40	40
$SnCl_2$+HCl...	68	48	44	48	44	44

On constate que la réduction est beaucoup plus rapide à chaud qu'à froid, mais la sensibilité reste toujours très faible : environ 40 mg. W/litre. Un dosage précis est d'ailleurs impossible, le trouble blanc d'acide tungstique gênant la comparaison des colorations bleues obtenues.

Finalement, une réaction colorimétrique originale, dont la sensibilité dépasse largement celles des réactions précédentes, nous a été suggérée par l'étude précédente sur le dosage du molybdène. Nous avons établi, en effet, qu'en milieu chlorhydrique concentré, le tungstène donne avec le sulfocyanure d'ammonium et en présence de chlorure stanneux, un complexe soluble provoquant une coloration jaune dont l'intensité croît avec la teneur en tungstène.

Étude de la réaction colorimétrique.

Les vapeurs d'acide chlorhydrique risquant d'endommager la cellule photoélectrique, qui n'est pas protégée dans notre appareil, nous avons opéré uniquement par comparaisons visuelles ; ces comparaisons sont, d'ailleurs facilitées par le fait que l'on travaille dans la région du maximum de sensibilité de l'œil : jaune ou jaune verdâtre.

Réactifs utilisés. I. — Solution de sulfocyanure d'ammonium saturée.

II. — Solution de chlorure stanneux à 7 %.

Influence de l'acidité. A des solutions contenant 1, 5, et 10 mg. de tungstène par litre, on a ajouté des quantités croissantes de HCl et 1 cm³ de chaque réactif. Nous avons ainsi constaté que pour une concentration en tungstène définie, la coloration atteint un maximum d'intensité pour des solutions contenant 75 % d'acide chlorhydrique concentré. Pour des acidités inférieures à 15 %, toutes les solutions restent incolores ; cette remarque permettra de doser

encore le molybdène en présence de tungstène, ce qui est une notable simplification si les recherches portent sur les deux métaux.

Stabilité de la réaction. Des essais sur une même solution titrée décalés de 5 minutes les uns par rapport aux autres ont montré que la coloration s'intensifie lentement avec le temps ; il est donc nécessaire d'effectuer les comparaisons avec des témoins préparés à peu près simultanément.

Sensibilité. La coloration jaune caractéristique est encore visible pour une concentration de $2.\ 10^{-7}$, soit 0,5 mg. W/litre, si on examine la solution sous une épaisseur d'environ 15 cm.

Application aux minerais et aux minéraux. Les teneurs, en tungstène, des minerais et des minéraux étant généralement très faibles, il est souvent nécessaire de concentrer le métal dans un petit volume de liqueur.

Nous avons utilisé, à cet effet, la précipitation simultanée de l'arséniate et du tungstate, par une solution de nitrate de plomb ; l'arsenic permet d'entraîner tout le tungstène comme le montrent les essais suivants.

Dans huit béchers contenant, chacun, 30 cm³ d'eau nous avons ajouté :

0,02 mg., 0,04 mg., 0,06 mg., 0,08 mg.
0,10 mg., 0,12 mg., 0,15 mg., 0,20 mg.

de tungstène sous forme de tungstate de sodium, 5 cm³ d'eau, 10 mg. d'arsenic sous forme d'arséniate disodique et quelques cm³ de solution concentrée de nitrate de plomb. Après ébullition, filtration et lavage, le précipité a été repris sur filtre par 30 cm³ HCl + 5 cm³ H_2O et les liqueurs ainsi obtenues additionnées de 1 cm³ de solution de chlorure stanneux et de 1 cm³ de solution saturée de $SCNNH_4$.

Tous les essais se sont colorés en jaune, les quantités de

tungstène retrouvées, par comparaison avec des témoins, étant les suivantes :

0,02 mg., 0,035 mg., 0,06 mg., 0,08 mg.
0,09 mg., 0,11 mg., 0,13 mg., 0,18 mg.

L'entraînement est donc, pratiquement, quantitatif.

Au bout d'une quinzaine de minutes les solutions se troublent par suite de la précipitation de l'arsenic sous l'action du sulfocyanure en milieu acide. Il est donc préférable de précipiter l'arsenic sous forme de sulfure par un courant de SH_2 pendant 20 minutes, puis de le séparer, sur filtre à grain serré. Nous avons vérifié que cette opération n'entraîne pas de pertes graves de tungstène.

Tableau 14.

W mis en jeu..... en mg.	0,02	0,04	0,06	0,10	0,15	0,20
W retrouvé..... en mg.	0,02	0,04	0,05	0,09	0,13	0,18

Ces remarques nous ont permis de mettre au point deux procédés de dosages de traces de tungstène adaptés, l'un aux minerais sulfurés et oxydés, l'autre aux silicates.

Mode opératoire.

I) *Fusion du minerai.* On fond 1 g. de minerai grillé finement pulvérisé avec 4 g. d'un mélange à parties égales de carbonate de potassium et de carbonate de sodium. On reprend par l'eau, on filtre. A la solution ainsi obtenue, on ajoute 10 mg. d'arsenic sous forme d'arséniate disodique.

puis on acidifie légèrement par NO_3H. On précipite simultanément l'arsenic et le tungstène par une solution concentrée de nitrate de plomb. Après ébullition, filtration et lavage, on reprend le précipité par 30 cm³ d'acide chlorhydrique + 10 cm³ d'eau.

La solution tiède est traitée par un courant de SH_2 pendant 20 minutes, on filtre et au filtrat on ajoute, après refroidissement, 1 cm³ de solution de Cl_2Sn et 1 cm³ de solution saturée de $SCNNH_4$. La solution versée dans des tubes colorimétriques est comparée, sous l'épaisseur commune de 15 cm, à des solutions étalons soumises, en même temps, au réactif colorant.

II) *Désagrégation par l'acide fluorhydrique* (roches silicatées). Dans une capsule en platine ou en plomb, on traite 1 g. de matière par 5 cm³ d'acide fluorhydrique et 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Après évaporation à sec et reprise du résidu par 20 cm³ d'acide chlorhydrique on filtre et on lave par 10 cm³ HCl + 10 cm³ H_2O. Filtrat et liquide de lavage, recueillis dans un erlenmeyer, sont additionnés de 1 cm³ de chaque réactif et la colorimétrie, par comparaison visuelle, est effectuée comme plus haut.

De faibles quantités de molybdène ne gênent pas la réaction colorimétrique ; à partir de 100 mg/litre on sépare le métal par une précipitation à l'hydrogène sulfuré.

Sensibilité et précision de dosage. Avec une prise d'essai de 1 g. il est possible, par l'un ou l'autre procédés de doser le tungstène dans des minerais qui en renferment au moins 20 g. par tonne.

Dix dosages effectués sur des échantillons d'un même granite finement pulvérisé ont donné des résultats compris entre 323 et 374 g. par tonne ; la précision ne dépasse donc pas 15 %.

Durée du dosage. Un dosage isolé peut être conduit en

1 heure 15 minutes. Les manipulations étant peu nombreuses, il est facile de mener de front plusieurs analyses(* .

DOSAGE DE L'OR ET DE L'ARGENT

Les méthodes classiques de dosage des métaux précieux utilisent la coupellation après grillage et fusion alcaline.

On trouvera des détails sur ces méthodes dans des ouvrages techniques (93). Remarquons seulement que la succession d'opérations telles que grillage, fusion plombeuse, coupellation, pesée, dissolution nitrique de l'argent, séchage au rouge de l'or et nouvelle pesée, est nécessairement longue. Elle demande régulièrement plusieurs heures, dans sa forme actuelle, avant de fournir le résultat cherché.

Ces opérations demandent beaucoup de soin. Par exemple la température du four doit être soigneusement contrôlée au cours de la coupellation ; si elle est trop basse la coupellation est arrêtée par suite de la formation d'une croûte d'oxyde solide sur le métal ; si elle est trop élevée, une forte proportion de l'argent est absorbée dans la coupelle. Ces pertes d'argent ne peuvent d'ailleurs jamais être parfaitement annulées et les opérations soignées doivent être complétées par des coupellations auxiliaires portant sur des régules de teneur connue en argent et qui permettent des corrections.

Il en est de même des pertes d'or dans les parois du creu-

(*) Cette nouvelle méthode de dosage de traces de tungstène a fait l'objet d'une note que nous avons fait paraître le 19 novembre 1945 dans les Comptes rendus de l'Académie des Sciences (83). E. B. Sandell (102) a publié, en mars 1946, une méthode colorimétrique de dosage du tungstène dans les roches silicatées, exactement semblable (emploi du complexe jaune donné par le sulfocyanure d'ammonium avec les solutions de tungstate).

set et dans la scorie. Chatelain (21) les a étudiées récemment avec des prises d'essai de 50 g. ; dans ses manipulations, elles diminuaient en valeur absolue de 0,5 g. à 0,3 g. par tonne quand la teneur en or du minerai variait de 50 à 5 g. par tonne.

La dissolution nitrique de l'argent en vue du dosage de l'or est, elle-même, délicate : le bouton de coupellation doit contenir au moins 3 fois autant d'argent que d'or pour que l'attaque se produise. Une addition d'argent fin doit parfois être envisagée pour obtenir cette proportion. De toute façon la dissolution doit être effectuée par traitements successifs avec au moins deux solutions acides de concentrations différentes en prenant un soin méticuleux pour ne pas perdre d'or dans les manipulations et pour effectuer une pesée correcte sur une masse très petite de particules dispersées.

Enfin, l'équipement indispensable comprend, d'une part, un four à moufle assez volumineux pour permettre de réaliser simultanément plusieurs fusions et, d'autre part, une balance sensible. La sensibilité de cette balance doit être assez grande, surtout avec les minerais aurifères de teneurs faibles ou moyennes, si l'on veut éviter des opérations portant sur une masse très élevée de minerai. Avec une balance au 1/10 mg. et un minerai ayant la teneur moyenne de 10 g. d'or par tonne, la masse de minerai à traiter sera au moins de 100 g. si l'on veut que la pesée seule introduise une incertitude inférieure à 10 %.

Chatelain (21) étudiant, pour les dosages d'or, les précisions données par la méthode de fusion et coupellation montre que les analyses faites sur 50 g. de minerai en utilisant une microbalance donnant la précision de 2/100 mg., laissent encore une incertitude absolue croissant de 0,7 à 1 g. par tonne, sur une seule pesée, pour des minerais con-

tenant de 5 à 50 g. d'or par tonne. Les incertitudes relatives globales sont donc de l'ordre de 10 % pour les minerais de teneur moyenne (10 g. par tonne) et supérieures pour les minerais de plus faibles teneurs. Ces incertitudes peuvent paraître grandes, mais l'auteur a fort justement fait remarquer que la précision reste suffisante dans les dosages industriels, car la teneur des minerais est très irrégulière.

On peut donc affirmer que les inconvénients de cette méthode qui, par ailleurs, a fait ses preuves, tiennent surtout à la longueur des opérations, à l'habileté et à l'entraînement qu'elles exigent des opérateurs et, enfin, à l'encombrement et au prix de l'équipement indispensable.

Divers auteurs ont essayé de supprimer la coupellation en faisant appel aux méthodes gravimétriques par voie humide :

Pour l'or, attaque du minerai par l'eau de brome (30) ou par l'eau de chlore fraîche et concentrée et, dans les solutions ainsi obtenues, précipitation de l'or par les divers réducteurs : sulfate ferreux, acide oxalique (124), soude et eau oxygénée, soude et aldéhyde formique (42).

Pour l'argent, séparation à l'état de chlorure (123), de sulfure ou d'argent métallique (42).

En réalité ces méthodes comportent de telles difficultés de séparation qu'elles sont, le plus souvent, abandonnées au profit de la méthode par voie sèche.

Nouvelles méthodes de dosage.

I. — Dosage de l'or.

Choix du réactif néphélométrique : Les réactifs jusqu'ici proposés pour la recherche de l'or dans ses solutions sont peu nombreux :

1° H. Holzer (51) et F. Feigl (38) utilisent la paradiméthylaminobenzylidènerhodanine qui, en milieu neutre ou peu acide, donne avec les sels d'or une coloration violette. La limite de sensibilité serait 2. 10^{-6}.

2) Malatesta et Nola (108) emploient l'acétate de benzidine pour reconnaître l'or dans ses solutions diluées, mais la coloration bleue obtenue vire graduellement au violet et se prête mal à un dosage colorimétrique.

3) T. F. Flagg et N. H. Furman (41) préconisent la salicylaldoxime comme réactif de l'or, mais la recherche est uniquement qualitative.

4) Cassius (22) traite les solutions de trichlorure d'or par le chlorure stanneux ; un précipité d'or se forme suivant la réaction :

$$2\ AuCl_4H + 3\ Cl_2Sn \longrightarrow 2\ HCl + 3\ Cl_4Sn + 2\ Au.$$

Cette réaction étant la plus sensible des réactions connues, c'est elle que nous avons étudiée en vue de notre méthode de dosage.

Étude de la réaction néphélométrique.

Influence de l'acidité. D'après Treadwell (122), le précipité formé présente un aspect différent suivant l'acidité de la liqueur d'essai.

Nous avons constaté cependant que pour des solutions contenant 2 à 10 % d'acide chlorhydrique concentré l'opacité d'une même solution reste pratiquement constante. Par contre, les colorations des troubles obtenus vont du violet au bleuâtre, ce qui rend malaisés des dosages colorimétriques par comparaison visuelle.

Stabilité. La rapidité de formation du trouble et sa stabilité en fonction du temps ont été étudiées sur des solu-

tions étalons titrant 3,5, 6, et 12 mg. d'or par litre. Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous (courbes de la figure 15).

Tableau 15.

TEMPS EN MINUTES	INTENSITÉS (MICROAMPÈRES)		
	3,5 mg. Au/litre	6 mg. Au/litre	12 mg. Au/litre
0,5	76	54	30
1	69	44,5	20,5
2	65	40	17,5
3	65	40	17,5
4	65,5	40	17,5
5	65,5	40	18
6	65	40,5	17,5
7	65	40,5	18

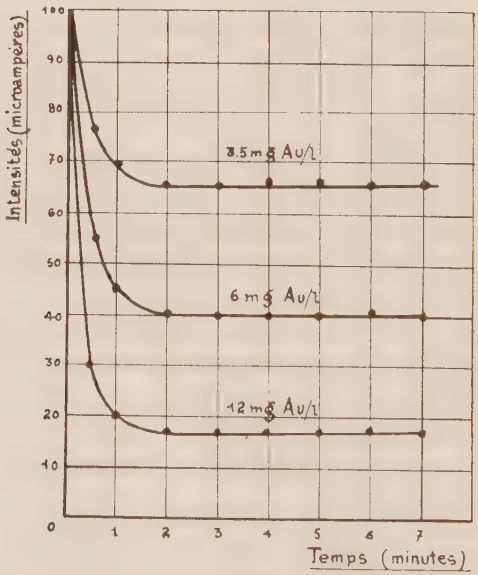


Fig. 15.

On voit que l'opacité limite est obtenue, pour toutes les concentrations, au bout d'un temps très court, 1 minute 30 secondes à 2 minutes. La lecture sur le microampèremètre peut donc être effectuée moins de deux minutes après l'addition du réactif.

Sensibilité. T. K. Rose (101) prétend que la réaction de Cassius permet encore de déceler l'or dans ses solutions quand sa concentration est égale à 10^{-8}, à condition de verser la solution de chlorure d'or bouillante dans 10 cm³

Tableau 16.

CONCENTRATIONS DES SOLUTIONS en mg. Au/litre	INTENSITÉS (MICROAMPÈRES)	ÉCARTS ENTRE DEUX LECTURES SUCCESSIVES
14	14	
12,6	16	2
11,3	18,5	2,5
10,2	21	2,5
9,2	24	3
8,2	27,5	3,5
7,4	31	3,5
6,7	35,5	4,5
6	40,5	4,5
5,4	46	5,5
4,9	52	6
4,4	57	5
3,9	62	5
3,5	66	4
3,2	70	4
2,9	74	4
2,6	78	4
2,3	81	3
2,1	83,5	2,5
1,9	86	2,5
1,7	88	2
1,5	90	2
1,35	91,5	1,5
1,20	92,5	1
1	93,5	1

d'une solution saturée de chlorure stanneux de façon à mélanger les deux liquides aussi rapidement que possible.

Nous avons répété cette expérience à plusieurs reprises sans arriver aux résultats signalés par l'auteur. De nombreux essais effectués sur une série de solutions d'or titrées

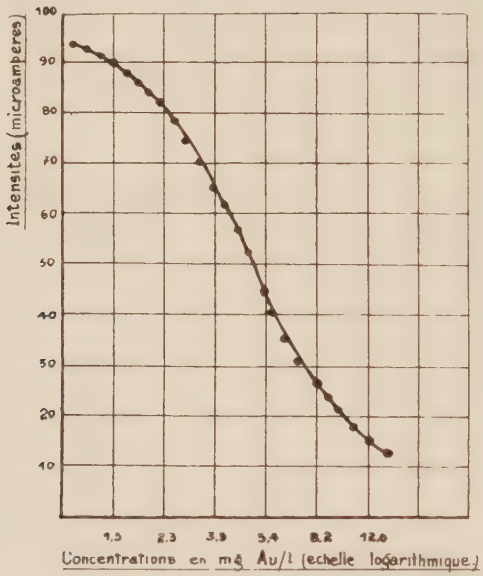


Fig. 16.

nous ont conduit à fixer à 10^{-6} la limite de sensibilité de la réaction de Cassius.

Fidélité. Dans les conditions que nous avons définies : concentration en acide chlorhydrique égale à 5 %, précipitation de l'hydrosol d'or par 1 cm³ de solution de $Cl_2Sn\,2\,H_2O$ à 7 %, lecture sur le microampèremètre 5 minutes après l'addition de ce réactif, la fidélité de la réaction est telle que les écarts enregistrés sont inférieurs à 2 microampères.

Précision. La précision varie avec la concentration de la solution, comme en témoignent les résultats du tableau 16 où sont notés les écarts entre les déviations relatives à deux solutions successives ; le titre de chaque solution est inférieur de 10 % au titre de la solution précédente.

La zone de précision maximum, marquée sur la courbe logarithmique de la figure 16 par la région de plus grande pente, s'étend de 2,5. 10^{-6} à 7. 10^{-6}. Dans ce domaine, l'erreur due à l'irrégularité de formation du trouble entraîne une incertitude, sur le titre, égale à 4 % environ.

Application aux minerais.

Dans la mise au point de notre méthode de dosage, nous nous sommes efforcé d'isoler l'or de tous les autres métaux qui l'accompagnent dans un minerai, de façon à effectuer la réaction néphélométrique dans des conditions bien définies et aisément reproductibles. Nous avons tout d'abord songé à utiliser la cyanuration, mais cette opération est dangereuse et ne peut être confiée à un manipulateur inexpérimenté.

Le procédé de séparation de l'or par amalgamation, que nous avons adopté, est d'une réalisation beaucoup plus simple et ne présente pas cet inconvénient.

Le dosage comprendra donc trois phases distinctes :

1° Attaque du minerai et passage de l'or en solution chlorhydrique.

2° Séparation de l'or.

3° Néphélométrie proprement dite.

1° *Attaque du minerai. — Passage de l'or en solution chlorhydrique.* La prise d'essai dépend de l'ordre de grandeur de la concentration en or du minerai étudié. Avec des minerais riches (plus de 20 g. par tonne), elle peut être fixée à

2 g. Avec des minerais plus pauvres, elle devra être augmentée en raison inverse de la teneur.

Quand la prise d'essai est faible (de l'ordre de 2 g.), il est généralement inutile de faire un grillage préalable. Le minerai finement pulvérisé est attaqué par l'eau régale à chaud. On filtre ensuite pour séparer l'insoluble.

Si la prise d'essai est plus importante, il y a intérêt à faire précéder l'attaque d'un grillage à 800° au moins. Cette opération fait disparaître, en même temps que l'arsenic et l'antimoine, tout le soufre dont l'oxydation par l'eau régale allongerait le dosage.

Le liquide obtenu après attaque, filtration et lavage de l'insoluble, est traité par un léger excès de potasse en solution concentrée. Si l'or était seul dans la solution, il se formerait initialement un précipité d'hydrate $Au(OH)_3$ qui se dissoudrait dans un excès de réactif. Par contre, en présence de fer, même en petites quantités, nous avons constaté que l'or était entièrement retenu par l'hydrate de fer, probablement par suite de sa précipitation à l'état de colloïde < 0 par l'hydrate de fer colloïde > 0 (73), et ceci même en présence d'un excès de potasse. Cette remarque va nous permettre de faire passer l'or en solution chlorhydrique sans avoir à procéder à des évaporations nitriques toujours longues et fastidieuses. Il nous suffit de filtrer à la trompe le liquide traité par la potasse et de reprendre le précipité par quelques cm³ d'acide chlorhydrique concentré et chaud. La solution obtenue contient l'or à l'état d'acide chloraurique.

Nous avons vérifié que l'entraînement de l'or par le précipité d'hydrate de fer est pratiquement total, en opérant sur des solutions titrées auxquelles nous avons ajouté 100 mg. de fer à l'état de chlorure ferrique.

La précipitation des hydrates était obtenue par un excès

d'une solution de potasse à 10 %. Voici les résultats obtenus :

Tableau 17.

OR MIS EN JEU EN mg.	OR RETROUVÉ EN mg.
1,5	1,4
1,2	1,2
0,9	0,9
0,7	0,65
0,5	0,45
0,2	0,18
0,1	0,1
0,05	0,045

Remarque : Pour le dosage de l'or dans les quartz et les minéraux insolubles dans les acides, on attaque la prise d'essai, dans un creuset en nickel ou en fer, par la potasse fondue. La durée de la fusion est d'environ 20 minutes. Après refroidissement partiel, on reprend par l'eau et on filtre chaud, à la trompe, sur creuset de Gooch.

2° *Séparation de l'or par amalgamation.* L'or ne peut être amalgamé directement, le mercure réduisant le chlorure ferrique pour donner du chlorure mercureux insoluble dans l'eau. Fe^{+++} est donc transformé en Fe^{++} par un léger excès de chlorure stanneux ; le terme de la réduction est indiqué par la décoloration de la liqueur et l'apparition du précipité d'or colloïdal. On ajoute ensuite quelques cm^3 de solution d'iode contenant par litre 20 g. d'iode bisublimé et 40 g. d'iodure de potassium. Cette addition doit être poursuivie jusqu'à coloration rouge de la liqueur.

La transformation de l'or en iodure est indispensable, l'or colloïdal s'amalgamant très difficilement, même à chaud.

Nous avons constaté à plusieurs reprises que, sans cette précaution, 1/20 environ de l'or mis en jeu s'amalgame seulement.

On ajoute ensuite un poids de mercure et l'on agite jusqu'à ce que la solution soit devenue jaunâtre ou jaune verdâtre ; il y a formation de IHg et de Au libre qui s'amalgame grâce à un excès de mercure. Celui-ci, rassemblé par chauffage ou légère attaque à l'acide nitrique, est dissous dans 3 ou 4 cm^3 de NO_3H exempt de chlore. Lorsque le dégagement de vapeurs rutilantes est terminé, il reste dans la capsule un petit globule d'or spongieux.

3° *Néphélométrie.* Le résidu d'or est repris, dans la capsule même, par 5 cm^3 d'acide chlorhydrique bromé. La dissolution est très rapide. On évapore la solution jusqu'à ce que l'excès de brome soit chassé et que le volume de la solution soit réduit à 2 ou 3 cm^3. On étend ensuite au volume de la cuve photométrique. Après refroidissement, la liqueur est traitée par 1 cm^3 de solution limpide de chlorure stanneux à 7 %. Il se forme un hydrosol bleuâtre qui tient parfaitement en suspension et dont l'opacité se fixe très rapidement à une valeur déterminée, dépendant de la teneur en or. On effectue la lecture au microampèremètre 2 minutes après l'addition du réactif.

Précision. L'amalgamation, parfois incomplète, de l'or contenu dans la solution, est la cause des écarts les plus importants. Une série de dosages effectués à partir d'une même solution titrée contenant 13 mg. d'or par litre a donné des résultats variant de 12,1 à 13 mg. soit une erreur maximum de 7 %.

Enfin, une autre cause d'erreur réside dans l'entraînement incomplet de l'or, à partir du minerai, et dans sa dissémination irrégulière au sein des échantillons soumis à l'analyse.

Les écarts maxima, observés à partir de prises d'essai identiques d'une même poudre de mispickel à 67 g. d'or tonne, ont été inférieurs à 12 %. Cet écart, somme de toutes les incertitudes précédentes, est constant pour tous les minerais de teneur supérieure à 10 g. par tonne.

Sensibilité. A l'aide de notre appareil, le dosage est possible jusqu'à des concentrations atteignant 10^{-6} ; le maximum de sensibilité est obtenu avec des concentrations comprises entre $2{,}5 . 10^{-6}$ et $7 . 10^{-6}$ ce qui, pour 30 cm³ de solvant, correspond à des quantités d'or de :

$$\frac{2{,}5 \times 30}{10^6} = 7{,}5 \text{ centièmes de milligramme.}$$

$$\frac{7 \times 30}{10^4} = 2 \text{ dixièmes de milligramme.}$$

Pour un minerai contenant 15 g. d'or, une prise d'essai de 5 g. nous placera à la limite des conditions de sensibilité maximum.

Tableau 18.

ÉCHANTILLONS N^os	TENEURS EN GRAMMES/TONNE	
	MÉTHODE CLASSIQUE	MÉTHODE NÉPHÉLOMÉTRIQUE
1	71	68
2	42	43
3	52	50
4	10	10
5	23	25
6	36	34
7	9	8
8	13	14
9	50	55
10	4	4,5

Résultats. Cette méthode de dosage de l'or a été appliquée à l'analyse de minerais de Glorianes (Pyrénées-Orientales). Nous donnons tableau 18 les résultats très concordants que nous avons obtenus par la méthode classique par voie sèche et coupellation d'une part, et par la méthode néphélométrique par voie humide d'autre part.

II. — Dosage de l'argent.

L'étude qui suit, relative au dosage de l'argent, est le fruit de ma collaboration avec Ch. Orliac (81) (82). Mon apport personnel est la mise au point du procédé en présence de cuivre et la comparaison des résultats fournis par la méthode néphélométrique et la coupellation pour les mêmes minerais.

Choix du réactif néphélométrique. Nous avons essayé divers réactifs colorimétriques ou néphélométriques de l'argent qui ont déjà été signalés :

a) La dithizone ou diphénylthiocarbazone qui donne en solution neutre un précipité violet avec les sels d'argent (40).

b) La paradiméthylaminobenzylidènerhodanine, qui forme un complexe rouge insoluble, pouvant tenir en suspension colloïdale dans des conditions bien définies (37).

c) L'hydrosulfite de sodium (64).

d) L'acide chlorhydrique en milieu légèrement nitrique (6).

Sauf l'acide chlorhydrique, à peu près spécifique, tous ces réactifs offrent l'inconvénient de donner des troubles ou des colorations avec la plupart des autres métaux présents dans la solution, même à l'état de traces. Nous avons donc étudié uniquement la réaction de l'ion Cl^- sur des solutions très diluées de nitrate d'argent.

Sensibilité de la réaction. La sensibilité de la réaction est de l'ordre de 10^{-5} ; à cette concentration, les solutions néphélométriques provoquent une diminution de 2 microampères du courant de cellule de notre appareil.

Fidélité, rapidité, stabilité. Une solution neutre de nitrate d'argent à 20 mg. Ag/litre, additionnée de 1/30 de son volume de solution à 20 % de chlorure de sodium, a donné les résultats suivants :

Tableau 19.

DURÉE D'ÉCLAIREMENT EN MINUTES	INTENSITÉS (MICROAMPÈRES)		
	1er essai	2e essai	3e essai
1	94	92	90
3	91	87	85
5	88	83	80
10	79	74	70
15	72	64	66
20	65	57	64
30	52	50	63
40	46	50	63
50	42	50	64
60	42	52	64

Les résultats portés sur le tableau précédent sont représentés sur les courbes de la figure 17.

On constate :

1° que l'opacité maximum n'est obtenue qu'après une durée d'éclairement variable, allant de 20 à 50 minutes ;

2° que cette opacité maximum varie, notablement, pour des solutions de même titre (manque de fidélité).

Au phénomène normal de mûrissement du trouble, s'ajoute un noircissement que l'on attribue (81) à une

réaction photochimique et sur lequel il est difficile d'agir. Si l'on utilise l'acide chlorhydrique comme réactif néphélométrique au lieu du chlorure de sodium, la rapidité du noircissement se trouve augmentée, l'opacité limite pouvant être obtenue au bout de 10 minutes, mais la fidélité du trouble est toujours mauvaise.

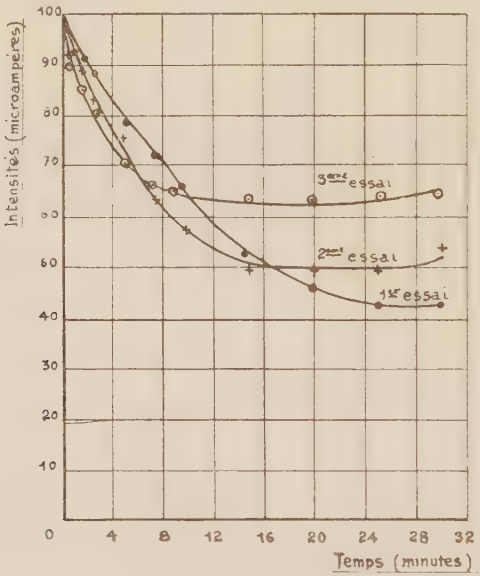


Fig. 17.

Ces résultats, valables pour les ions Br^- et I^-, conduisent à rejeter les halogènes comme réactifs néphélométriques de l'argent en *milieu acide* et à les utiliser en milieu ammoniacal, l'argent se trouvant dans la solution à l'état d'ion argento-ammonique $Ag(NH_3)_2^+$. L'iodure étant le seul halogénure d'argent insoluble dans l'ammoniaque, c'est l'iodure de potassium que nous avons utilisé comme réactif. Nous avons constaté que le trouble d'iodure d'argent peut

convenir à un dosage néphélométrique si l'on opère dans des conditions que nous allons définir.

Étude de la réaction adoptée.

L'étude de la réaction néphélométrique doit être faite dans les conditions requises pour le dosage de l'argent dans les minerais, conditions que nous établirons ultérieurement. Nous verrons que, pour la séparation de l'argent et son entraînement, on doit introduire dans la solution du sesquicarbonate d'ammonium et de l'ammoniaque. Or, pour un montage déterminé et une solution de teneur en argent bien définie, l'opacité du trouble dépend de la concentration de ces réactifs, ainsi que de la proportion d'iodure de potassium et de la durée d'éclairement ; nous sommes donc amené à étudier l'influence de ces différents facteurs.

Tableau 20.

DURÉE D'ÉCLAIREMENT EN MINUTES	INTENSITÉS (MICROAMPÈRES)		
	6 mg. Ag/litre	12 mg. Ag/litre	24 mg. Ag/litre
1	94	67	29
2	93	49	12
3	92	44	9
4	92	43	8
5	92	43	8
10	92	43	8
15	92	43	10
20	92	44	12
30	92	45	14

Influence de la durée d'éclairement sur la stabilité. Les essais ont porté sur des solutions contenant 6, 12, 24 mg. Ag/litre, 13 % de sesquicarbonate d'ammonium cristallisé

et 1/3 d'ammoniaque à 22° Bé. L'opacité d'une même liqueur, troublée par l'iodure de potassium, croît rapidement pendant 2 minutes pour atteindre une valeur limite entre 3 et 5 minutes. Au delà l'opacité reste constante, puis diminue par suite du dépôt des particules.

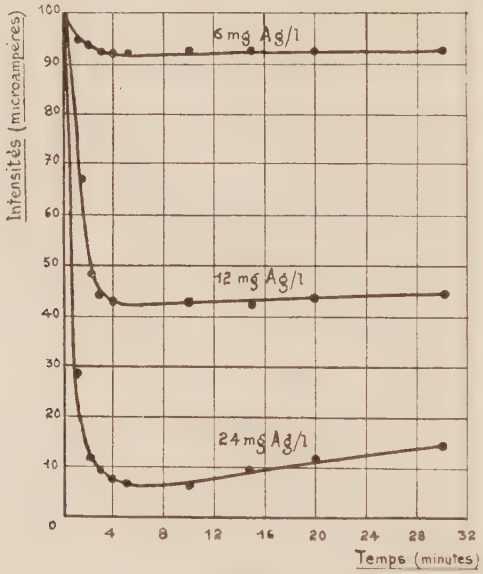


Fig. 18.

Dans nos essais, la lecture sur le microampèremètre sera donc effectuée 5 minutes après l'addition du réactif.

Sur les courbes de la figure 18 les déviations du microampèremètre sont portées en ordonnées et les durées d'éclairement en abscisses.

Influence de la quantité d'iodure de potassium. Nous donnons ci-dessous les résultats des expériences faites sur des solutions contenant 6, 12, 24 mg. d'argent par litre additionnées de quantités croissantes d'iodure de potassium à 20 % (tableau 21).

TABLEAU 21.

cm^3 IK à 20 % DANS 100 cm^3 DE SOLUTION	INTENSITÉS (MICROAMPÈRES)		
	6 mg. Ag/litre	12 mg. Ag/litre	24 mg. Ag/litre
0,2	94	49	9
0,4	92	46	9
0,8	92	44	8
1,4	92	43	8
2	91	43	8
4	93	47	10
6	96	52	12

Ces résultats sont traduits par les courbes de la figure 19. Pour toutes les concentrations comprises entre 6 et 24 mg.

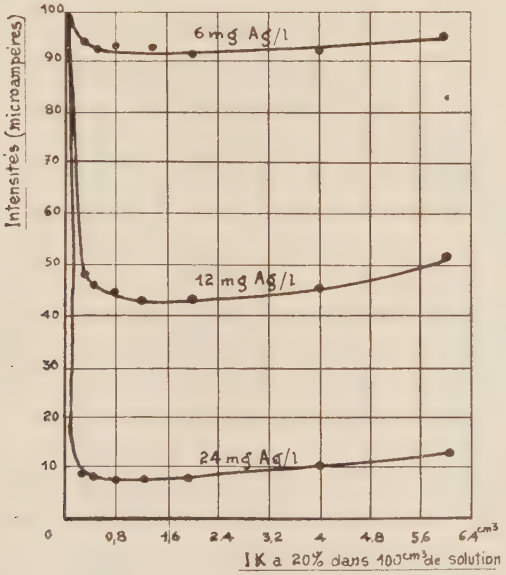


FIG. 19.

d'argent par litre, l'opacité maximum est obtenue pour des solutions contenant 1,4 % d'iodure de potassium à 20 %. Au-dessus de 2 % il y a redissolution du précipité d'iodure et diminution de l'opacité. D'où la nécessité d'opérer avec une proportion de réactif bien définie. Pour la cuve de 27 cm³ que nous utilisons dans nos expériences la quantité d'iodure de potassium employée sera de 0,3 cm³.

Influence de la quantité d'ammoniaque. Nous avons étudié les variations de l'opacité en fonction de la proportion d'ammoniaque sur des solutions contenant 6, 12, 24 mg. d'argent par litre et 13 % de carbonate d'ammonium cristallisé. Les résultats ci-dessous montrent qu'un palier est atteint à partir de solutions renfermant 25 % d'ammoniaque à 22° Bé. Nous opérerons donc sur des solutions contenant, en volume, 30 % d'ammoniaque à 22° Bé.

Tableau 22.

cm³ d'ammoniaque a 22° Bé dans 100 cm³ de solution	intensités (microampères)		
	6 mg. Ag/litre	12 mg. Ag/litre	24 mg. Ag/litre
0	97	64	15
3	96	64	13
6	96	63	12
10	97	64	12
12	95	58	10
15	93	50	10
18	91	42	10
21	93	37	8
24	92	42	9
27	91	42	8
30	92	43	8
45	92	42	7
60	91	41	6

Sur les courbes de la figure 20 les déviations sont portées en ordonnées et les proportions d'ammoniaque en abscisses.

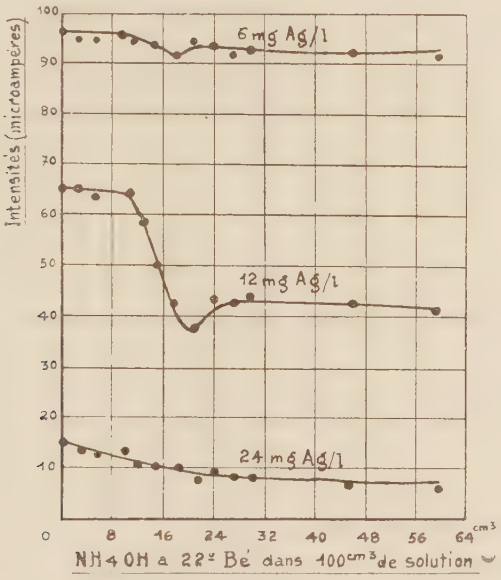


Fig. 20.

Influence de la proportion de sesquicarbonate d'ammonium. L'influence de la proportion de carbonate d'ammonium a été étudiée sur des solutions titrées d'argent contenant 30 % d'ammoniaque à 22° Bé. Les résultats sont résumés dans le tableau 23.

L'opacité reste pratiquement constante quand la proportion de sesquicarbonate d'ammonium dépasse 7 %.

Dans notre étalonnage et nos dosages, cette proportion a été fixée à 13 %.

Tableau 23.

GRAMMES DE SESQUICARBONATE DANS 100 cm^3 DESOLUTION	INTENSITÉS (MICROAMPÈRES)		
	6 mg. Ag/litre	12 mg. Ag/litre	24 mg. Ag/litre
0	90	32	6
3	91	37	5
6,5	92	42	7
10	92	43	8
13	92	43	8
15	92	42	7
20	91	41	7

En résumé, les résultats précédents montrent, qu'avec notre appareil, les conditions les plus favorables sont réalisées :

1° en effectuant la lecture sur le microampèremètre 5 minutes après l'addition du réactif ;

2° en ajoutant aux liqueurs à analyser 1,5 % de solution d'iodure de potassium à 20 % ;

3° en opérant sur des solutions contenant environ 30 % d'ammoniaque à 22° Bé et 13 % de sesquicarbonate d'ammonium cristallisé.

Fidélité de la réaction. Certains facteurs dont il est difficile de tenir compte (température, vitesse d'addition des réactifs, etc.....) viennent gêner la formation du trouble d'iodure d'argent et sont la cause d'incertitudes. Nous avons constaté que l'écart maximum entre les déviations relatives à une même solution est de 4 microampères. Les incertitudes dues à la mauvaise reproductibilité des troubles sont donc beaucoup plus importantes que l'incertitude pure-

ment photométrique qui a été évaluée à 1/2 microampère.

Précision. Le tableau ci-dessous, établi à l'aide de solutions dont les titres décroissent en progression géométrique, fait apparaître une zone de précision maximum située, pour notre appareil, entre 9 et 12 mg. d'argent par litre. Les

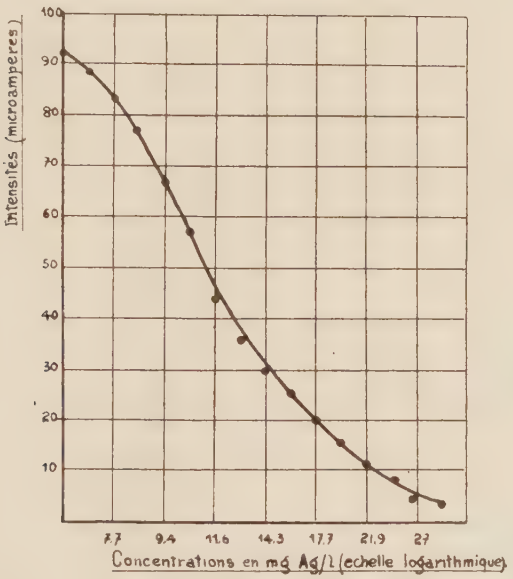


Fig. 21.

résultats sont représentés sur la courbe de la figure 21 où les concentrations sont portées en échelle logarithmique sur l'axe des abscisses.

L'écart de 4 microampères dû aux irrégularités de formation du trouble introduit dans la zone de précision maximum une erreur de 4% sur la détermination de la teneur.

Tableau 24.

CONCENTRATIONS DES SOLUTIONS EN mg. Ag/litre	INTENSITÉS (MICROAMPÈRES)	ÉCARTS ENTRE DEUX LECTURES SUCCESSIVES
30	4	1
27	5	3
24,3	8	3
21,9	11	4
19,7	15	5
17,7	20	5
15,9	25	5,5
14,3	30,5	6,5
12,9	37	9
11,6	46	11
10,4	57	11,5
9,4	68,5	9
8,5	77,5	6,5
7,7	84	5
6,9	89	3
6,2	92	

Application aux minerais.

Le problème du dosage de l'argent est particulièrement important dans les minerais sulfurés, arséniés et antimoniés qui sont considérés comme d'excellents minerais de ce métal quand ils en contiennent plus d'un kilogramme par tonne; on admet, en général, que l'extraction ne cesse d'être rémunératrice qu'au-dessous de 100 g. par tonne. Une prise d'essai de 3 g. nous placera vers le maximum de sensibilité de la méthode.

Le dosage comprendra deux séries d'opérations :

1° mise en solution de l'argent avec élimination des ions gênants de la solution;

2° néphélométrie.

Mise en solution de l'argent. Trois grammes de minerai finement pulvérisé sont attaqués à chaud par une trentaine de cm^3 d'acide nitrique fumant.

Si du soufre séparé surnage, on ajoute une pincée de chlorate de potassium pour l'oxyder; après évaporation à sec de l'acide en excès, le résidu est additionné de 20 cm^3 de solution de sesquicarbonate d'ammonium à 20 %. L'acide absorbé par le résidu est alors neutralisé au cours d'une décomposition partielle du carbonate qui transforme le sulfate de plomb en carbonate plus insoluble (122) et l'ion Ag^{++} en ion argento-ammonique $[Ag(NH_3)_2]^+$ plus soluble. On écrase les agglomérats et on laisse digérer pendant 20 minutes. On ajoute ensuite 10 cm^3 d'ammoniaque à 22° Bé et on sépare le résidu par filtration, en recueillant le filtrat dans un récipient sec.

Néphélométrie. La solution obtenue est versée dans la cuve photométrique et additionnée de 0,3 cm^3 d'iodure de potassium à 20 %. On effectue la lecture sur le microampèremètre au bout de 5 minutes d'éclairement continu et de la courbe d'étalonnage établie au préalable, on déduit la teneur en argent du minerai.

Précision. Nous avons évalué à 4 % du facteur de transmission les écarts dus aux irrégularités de noircissement des troubles. A ces erreurs viennent s'ajouter celles dues à l'entraînement incomplet de l'argent qui est partiellement absorbé par le résidu ou les précipités. Une série de mesures, effectuées à partir d'une même galène finement pulvérisée et dans les conditions de précision maximum, a fait apparaître des discordances dans les teneurs de l'ordre de 10 %. Cette valeur est une limite supérieure de l'incertitude totale de la méthode. Les approximations sont, en général, bien meilleures. On voit que les irrégularités d'entraînement sont, de beaucoup, les plus importantes

causes d'erreur. Les défauts de reproductibilité des troubles viennent ensuite. C'est dans ces domaines qu'il faut encore chercher des améliorations.

L'emploi correct d'un simple trébuchet dans la pesée des prises d'essai et de pipettes jaugées dans les additions de solvants rendra les erreurs de manipulation négligeables au même titre que les erreurs photométriques.

Sensibilité. Avec notre appareil et dans les conditions que nous venons de définir, le dosage de l'argent est possible sur des minerais en renfermant au moins 60 g. par tonne, le maximum de précision étant obtenu pour des minerais de teneurs comprises entre 90 et 150 g. par tonne.

Durée du dosage. La durée d'un dosage isolé d'argent n'excède pas 1 heure; il est, d'ailleurs, possible d'effectuer, avec chaque néphélomètre, une série d'opérations décalées d'une vingtaine de minutes.

Remarques. 1) Pour les minerais contenant un peu de cuivre, la solution soumise à la néphélométrie est légèrement bleue. Les résultats de l'étalonnage en lumière blanche ne sont plus utilisables, car la diffusion par le trouble d'iodure d'argent est plus grande pour les radiations bleues que pour les radiations de longueurs d'onde supérieures. Un étalonnage en lumière bleue est nécessaire.

Le cuivre ne gêne aucunement la formation du trouble d'iodure d'argent.

2) Pour les minerais de cuivre, tels que la chalcopyrite et les cuivres gris, la solution ammoniacale est d'une couleur bleue si intense qu'elle rend impossible la mesure correcte de l'opacité du trouble d'iodure d'argent.

La séparation Ag/Cu est alors indispensable. Voici le mode opératoire que nous avons adopté :

Au filtrat bleu, on ajoute successivement de l'acide

nitrique goutte à goutte jusqu'à faible acidité (ce stade est marqué, dans la pratique, par la disparition de la couleur de l'ion cupriammonique), 0,1 g. de chlorure de sodium, quelques gouttes d'acide sulfurique pur et enfin 10 cm³ de solution d'acétate de plomb à 100 g/litre.

Le précipité de sulfate de plomb entraîne quantitativement le chlorure d'argent.

On agite et on filtre sur papier à grain serré ; le filtrat doit être parfaitement limpide. Après lavage avec de l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide nitrique, on met le filtre et son contenu dans un bécher, on additionne de 20 cm³ de sesquicarbonate d'ammonium à 20 % et l'on continue comme dans la méthode exposée plus haut.

Nous avons contrôlé l'entraînement de l'argent par le sulfate de plomb, à partir de solutions titrées.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 25.

Ag mis en jeu en mg.	Ag retrouvé en mg.
2	1,9
1,5	1,5
1,2	1,1
0,8	0,75
0,6	0,6
0,5	0,46
0,4	0,38

Résultats. Nous avons appliqué notre méthode de dosage de l'argent à des échantillons de galène ; le tableau ci-dessous permet de comparer cette méthode à la méthode classique par voie sèche.

Nous avons réalisé les dosages dans des conditions de soins tout particuliers.

Tableau 26.

PROVENANCE DES ÉCHANTILLONS	TENEURS EN GRAMMES/TONNE	
	MÉTHODE PAR VOIE SÈCHE PRISES D'ESSAI 25 g.	MÉTHODE PAR VOIE HUMIDE PRISES D'ESSAI 3 g.
Bulard (Ariège)	600	560
Bulard	520	480
Montcoustan (Ariège).	525	480
Peyrebrune (Tarn) ..	370	380
Montcoustan	140	140
Pierrefitte (Hautes-Pyrénées)	420	400
Saint-Pons (Hérault).	135	120

L'erreur maximum, enregistrée pour la galène de Saint-Pons, est de 12 %. L'erreur moyenne est de l'ordre de 6 %. En général, il s'agit d'erreur par défaut, ce qui indique qu'une faible partie de l'argent n'est pas solubilisée.

III. — Dosages simultanés de l'argent et de l'or par coupellation et néphélométrie.

Les laboratoires qui possèdent déjà les éléments nécessaires à un traitement par voie sèche, pourront, en substituant le néphélomètre à la balance sensible, réduire fortement le poids des prises d'essai.

La durée du dosage s'en trouvera considérablement diminuée, puisque le grillage, la fusion et la coupellation seront beaucoup plus rapides.

Les essais que nous avons réalisés montrent qu'une heure, au maximum, est nécessaire pour effectuer l'ensemble de ces différentes opérations sur une prise d'essai de 5 g. Le dosage de l'or et de l'argent est possible sur la même prise d'essai et se trouvera simplifié.

Dans le bouton issu de la coupellation, l'argent et l'or sont dissous séparément par l'acide nitrique et l'eau régale, en observant les précautions indiquées au cours de l'exposé de la méthode habituelle par voie sèche.

Les boutons obtenus sont très petits, mais leur manipulation est simplifié parce qu'ils sont repris par dissolution et non à l'état solide. Pour une prise d'essai de 5 g. d'un minerai à 10 g. d'or par tonne, le traitement du bouton à l'acide nitrique laissera 5/100 mg. d'or, que sa forme spongieuse très volumineuse permettra d'isoler sans pertes.

On prépare séparément les solutions obtenues en vue des néphélométries normales :

1) *Pour l'argent*, la solution nitrique est évaporée à feu doux jusqu'à disparition à peu près totale de l'acide. On reprend par 20 cm^3 de solution de sesquicarbonate d'ammonium à 20 % et 10 cm^3 d'ammoniaque. On filtre et à la solution obtenue, on ajoute 7 gouttes normales d'iodure de potassium à 20 % dans la cuve photométrique elle-même ; on agite la solution troublée et on lit, comme nous l'avons déjà indiqué, au bout de cinq minutes d'éclairement, l'indication du microampèremètre.

Nous avons constaté des écarts maxima de 9 % dans les résultats donnés par cette méthode mixte pour le dosage de minerais de teneurs comprises entre 150 et 500 g. par

tonne. Nous avons vu qu'une erreur de 4 % environ, provient du défaut de fidélité du trouble ; il faut attribuer au moins 5 % d'incertitude à l'isolement de l'argent par voie sèche.

Voici les résultats de dosages comparatifs effectués par voie sèche et voie mixte sur divers échantillons de galène :

Tableau 27.

PROVENANCE DES ÉCHANTILLONS	TENEURS EN GRAMMES/TONNE	
	MÉTHODE PAR VOIE SÈCHE PRISE D'ESSAI 25 g.	MÉTHODE PAR VOIE MIXTE PRISE D'ESSAI 3 g.
Bulard (Ariège).....	600	590
Montcoustan (Ariège)	520	495
Montcoustan.....	140	130
Peyrebrune (Tarn)...	370	400
Pierrefitte (Hautes-Pyrénées).....	420	410
Saint-Pons (Hérault).	135	125
Ossau (Basses-Pyrénées.....	240	240
Pontard (Province de Lérida).....	250	235

2) *Pour l'or*, le résidu du traitement à l'acide nitrique est dissous par l'acide chlorhydrique bromé en vue du dosage néphélométrique en tout point identique à celui indiqué plus haut.

Des essais effectués sur des échantillons différents du

même minerai ont donné des écarts maxima de l'ordre de 10 % sur lesquels 4 % sont imputables à l'appareil néphélométrique et surtout à la mauvaise reproductibilité des troubles.

Il semble donc que les pertes d'argent et d'or par voie sèche soient légèrement inférieures à celles qui résultent de l'entraînement par voie humide.

Dans le tableau 28 sont notés les résultats des dosages d'or effectués par voie sèche sur des prises d'essai de 100 g. et par voie mixte sur des prises d'essai de 20 g.

Tableau 28.

ÉCHANTILLONS N^{os}	TENEURS EN OR EN GRAMMES/TONNE	
	MÉTHODE PAR VOIE SÈCHE	MÉTHODE PAR VOIE MIXTE
1	5	5
2	6	6,5
3	8,4	8,5
4	9	10
5	13,5	14
6	14	14
7	19	19,5
8	6,5	7
9	12	11
10	5	5,5
11	18	17
12	10,5	12
13	16,5	17,5
14	24,5	23
15	8,5	9,5
16	22,5	22

DOSAGES DU FER ET DU CUIVRE

Pour la mise au point des méthodes de dosage de traces de fer et de cuivre dans les minéraux nous nous sommes servis de deux réactifs connus depuis longtemps et souvent utilisés pour la recherche de ces deux éléments. Nous avons eu cependant à étudier l'influence des divers facteurs sur les colorations et à définir un mode opératoire adapté aux besoins particuliers du minéralogiste.

I. — Fer.

Réaction colorimétrique. D'après Treadwell (112), l'anion SCN- donne, avec les sels ferriques, une coloration rouge due à la formation de molécules de sulfocyanure ferrique non dissociées :

$$3\ SCN^- + Fe^{+++} \longrightarrow (SCN)_3Fe$$

Le réactif utilisé dans nos expériences est une solution de sulfocyanure de potassium à 50 %.

D'autres réactifs ont été proposés pour la recherche du fer mais les plus sensibles : ortho-phénanthroline (103), diméthylglyoxime (125), sel R nitrosé (109), exigent la réduction préalable du fer ferrique en fer ferreux et sont peu spécifiques. D'ailleurs la sensibilité des réactions qu'ils donnent est de l'ordre de celle de la réaction au sulfocyanure.

Étude de la réaction colorimétrique.

Influence de l'acidité. Nous avons fait varier l'acidité d'une solution titrée à 2 mg. Fe par litre en lui ajoutant des quantités croissantes d'acide chlorhydrique, d'acide

Tableau 29.

cm^3 d'acide dans 100 cm^3 de solution	intensités (microampères)		
	HCl	NO_3H	SO_4H_2
1	43	44	52,5
2	44,5	45,5	56,5
3	45,5	47	58
5	47,5	50	50
8	49,5	53,5	55,5
12	51,5	58	54
16	53	61	54
20	54,5	64	54,5
24	57	67,5	54
28	59,5	71	54,5

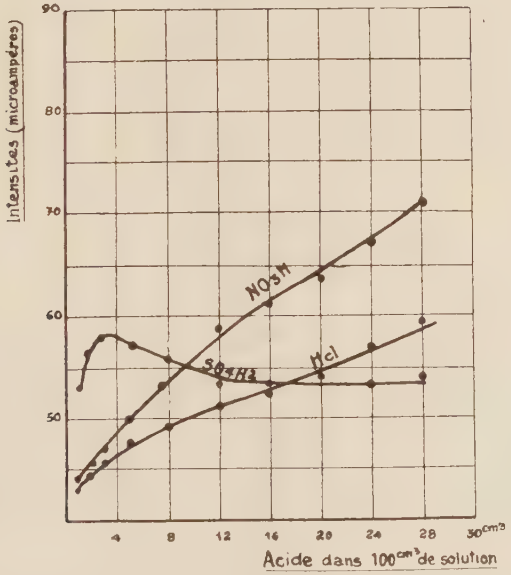


Fig. 22.

nitrique ou d'acide sulfurique, et nous avons noté l'opacité des colorations obtenues après traitement par 3 cm³ de sulfocyanure de potassium à 50 %. Les résultats de nos mesures sont reproduits dans le tableau 29 et représentés sur les courbes de la figure 22.

Pour les acides chlorhydrique et nitrique, l'intensité de la coloration varie en raison inverse de l'acidité ; les courbes relatives à ces deux acides ne présentent aucun palier.

Par contre, avec l'acide sulfurique, l'opacité devient pratiquement constante lorsque la proportion de SO_4H_2 dépasse 8 %. Nous utiliserons des solutions contenant environ 10 % d'acide sulfurique.

Influence de la proportion de SCNK. D'après Treadwell (122) la coloration rouge est d'autant plus intense qu'il y a davantage d'ion ferrique ou de sulfocyanure, par suite de la réversibilité de la réaction.

Dans le tableau 30 nous donnons les résultats des mesures d'opacité faites sur des solutions à 1, 2, 5, et 10 mg. Fe/litre et traitées par des volumes croissants de SCNK à 50 %.

Tableau 30.

cm³ de SCNK à 50 % dans 100 cm³ de solution	Intensités (microampères)			
	1 mg. Fe/l.	2 mg. Fe/l.	5 mg. Fe/l.	10 mg. Fe/l.
0,2	92	73	37,5	43
0,5	85,5	63	42,5	28
1	79	57	35	22
2	74	54,5	33	19,5
3	73	53,5	32	18,5
4	72	52,5	32	18
5	72	52	31,5	17,5

Les courbes correspondantes de la figure 23 montrent, en effet, que l'intensité de la coloration croît, d'abord, avec la quantité de sulfocyanure, mais tend vers une limite à partir de 3 cm³ de réactif pour 100 cm³ de liqueur.

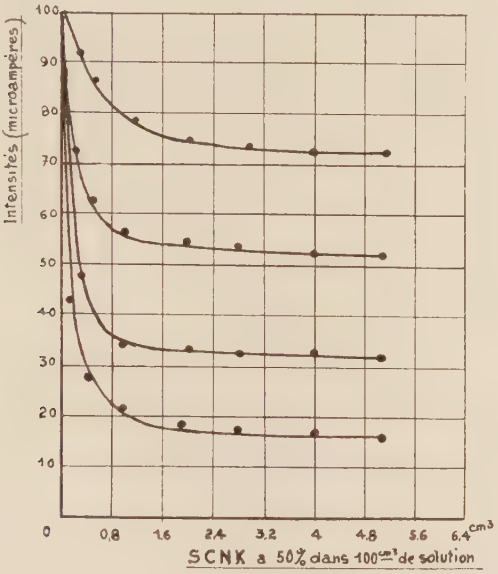


Fig. 23.

Rapidité et stabilité. A des solutions contenant 2,5 et 10 mg. de fer par litre, nous avons ajouté 5 % de réactif et nous avons mesuré l'opacité de chaque coloration après des durées d'éclairement différentes. Nous avons constaté que l'opacité limite, obtenue au bout d'une minute, reste stable au moins pendant une demi-heure après l'addition du SCNK.

Précision. La précision a été étudiée à partir de solutions

dont les titres successifs présentent entre eux des écarts relatifs égaux à 20 % (tableau 31, courbe logarithmique de la figure 24).

Tableau 31.

CONCENTRATIONS DES SOLUTIONS EN mg. Fe/LITRE	INTENSITÉS (MICROAMPÈRES)	ÉCARTS ENTRE DEUX LECTURES SUCCESSIVES
30	5	
24	6,5	1,5
19,2	9	2,5
15,4	11,5	2,5
12,3	14,5	3
9,8	18,5	4
7,9	22,5	4
6,3	26,5	4
5	31	4,5
4	36	5
3,2	41	5
2,6	46,5	5,5
2,1	52,5	6
1,6	58,5	6
1,3	64,5	6
1	71,5	7
0,85	77,5	6
0,68	83,5	6
0,54	89	5
0,43	94	5
0,34	97	3
0,27	98	1

Pour notre appareil, la zone de précision maximum se situe entre 0,7 et 2 mg. Fe/litre. D'autre part, les mesures effectuées sur des solutions de mêmes titres additionnées de 5 % de SCNK ont révélé des écarts extrêmes de 2 microampères dus à la mauvaise reproductibilité de la coloration. Dans la zone de précision maximum cette

incertitude entraîne une erreur de l'ordre de 6 % sur la concentration.

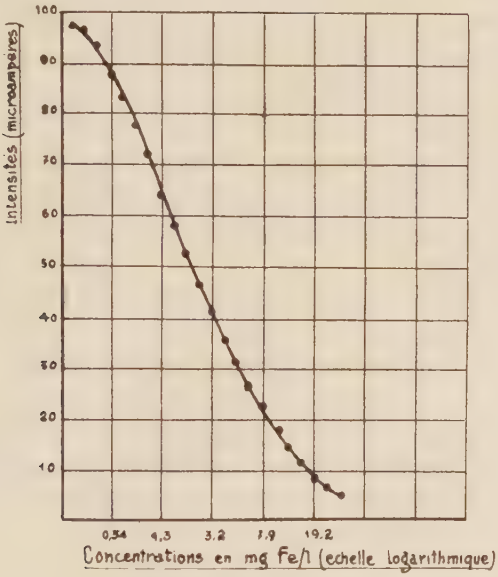


Fig. 24.

II. — Cuivre.

Choix du réactif colorimétrique. Un grand nombre de réactifs colorimétriques ou néphélométriques sont déjà connus pour la recherche de minimes quantités de cuivre. L'α-benzoïnoxime (106), la paradiméthylaminobenzylidènerhodanine (35), l'acide rubéanique (94), la salicylaldoxime (96), le diéthyldithiocarbamate de sodium (18), le ferrocyanure de potassium (86), etc..., sont extrêmement sensibles, mais peu spécifiques et ils exigent des séparations préalables pour être appliqués au dosage du cuivre dans les minerais.

La réaction classique de l'ammoniaque sur les sels de cuivre est, par contre, d'une réalisation commode et d'une spécificité remarquable ; sa sensibilité, moindre que celle des réactifs cités plus haut, permet cependant d'effectuer des dosages jusqu'à des teneurs de l'ordre de 100 g. par tonne, avec une prise d'essai de 3 g. Cette sensibilité est, en pratique, largement suffisante pour la recherche d'un élément aussi commun que le cuivre et nous n'avons pas cherché à l'augmenter au détriment de la rapidité et de la simplicité, ces dernières qualités étant primordiales dans l'utilisation de nos méthodes.

Réaction colorimétrique. On sait (122) que l'ammoniaque en excès donne, avec les sels cuivriques, une coloration bleue, due à la formation du complexe $[Cu(NH_3)_4]^{++}$.

Influence de la quantité d'ammoniaque. Nous avons fait varier la proportion d'ammoniaque de 0,05 à 3 % dans une solution de nitrate cuivrique contenant 100 mg. de cuivre par litre et nous avons mesuré les opacités correspondantes à l'appareil néphélométrique.

Tableau 32.

cm³ d'ammoniaque à 22° Bé dans 100 cm³ de solution.....	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	1	1,5	2	2,5
déviations au microampèremètre..	65	34,5	28,5	28,5	35	47	48	47	44	40,5	39,5	39

Les résultats du tableau 32 (courbe de la figure 25) montrent que l'opacité de cette solution croît, d'abord, avec la proportion d'ammoniaque (précipitation de sel basique),

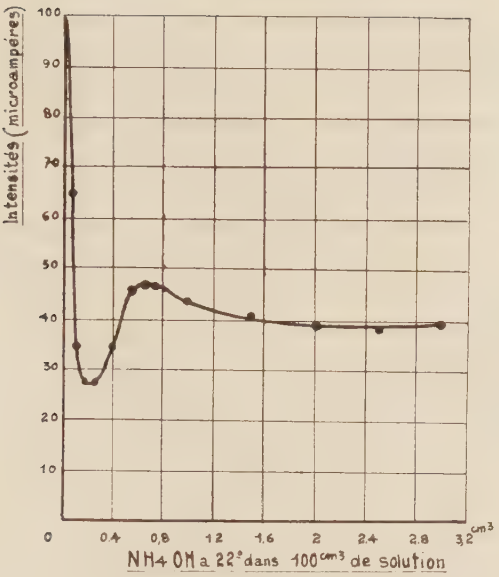


Fig. 25.

Tableau 33.

cm^3 d'ammoniaque à 22° Bé dans 100 cm^3 de solution.	Intensités (microampères)			
	20 mg. Cu/l	50 mg. Cu/l	100 mg. Cu/l	200 mg. Cu/l
0,5	89	69	47	Solution trouble.
1	84,5	64,5	44	25
2	83	61	39,5	24,5
3	82,5	60,5	39,5	20,5
5	82,5	59,5	40	20
10	82	60,5	39,5	20,5
15	82,5	60,5	39	20
25	82	60	39	19,5
50	82	59,5	39,5	20

diminue ensuite progressivement (dissolution du précipité), augmente à nouveau entre 0,6 et 2 % NH_4OH et se fixe, enfin, à une valeur stable indépendante de l'excès de réactif.

Pour toutes les concentrations comprises entre 20 et 200 mg. de cuivre par litre l'opacité limite est obtenue pour 3 % d'ammoniaque (tableau 33).

Il suffira donc de se placer en milieu fortement ammo-

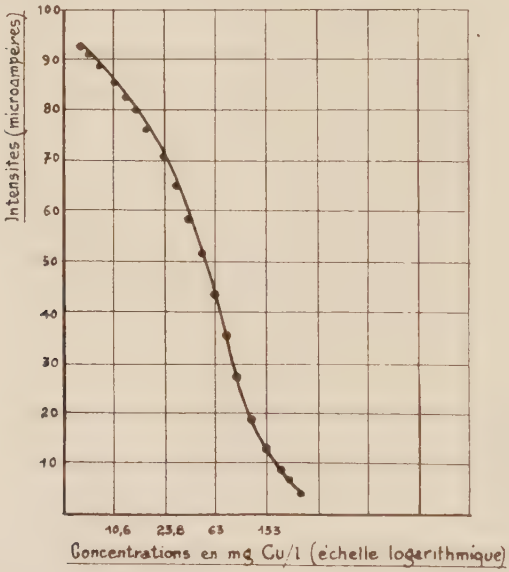


Fig. 26.

niacal pour opérer dans les meilleures conditions de stabilité de la coloration.

Stabilité de la coloration avec le temps. Des essais effectués sur des solutions à 20, 50, 100 et 200 mg. de cuivre par litre ont montré que l'opacité limite de la coloration bleue céleste est obtenue au bout d'un temps infé-

rieur à 1 minute et reste constante pendant des heures.

Fidélité. Nous avons déterminé les opacités de solutions de mêmes titres traitées par 10 % d'ammoniaque ; l'écart maximum entre 2 lectures a été de 1 microampère.

L'erreur due à la mauvaise reproductibilité de la coloration et celle provoquée par l'appareil photométrique lui-même sont donc du même ordre de grandeur.

Précision. Les solutions étalons que nous avons utilisées pour l'étude de la précision sont préparées par dilutions successives aux 4 5 et additionnées de 10 % d'ammoniaque à 22° Bé. Les résultats des lectures à l'appareil néphélométrique, éclairé en lumière rouge, sont inscrits dans le tableau 34 et représentés par la courbe de la figure 26.

Tableau 34.

CONCENTRATIONS DES SOLUTIONS EN mg Cu/LITRE	INTENSITÉS (MICROAMPÈRES)	ÉCARTS ENTRE DEUX LECTURES SUCCESSIVES
300	2,5	
240	5	2,5
192	8,5	3,5
153	13	4,5
123	19	6
98,4	27	8
78,7	34,5	7,5
63	42,5	8
50,4	51	8,5
40,3	58,5	7,5
32,2	65,5	7
25,5	71	5,5
20,6	75,5	4,5
16,5	79,5	4
13,2	83	3,5
10,6	86	3
8,5	88,5	2,5
6,8	91	2,5
5,4	93	2

La précision est maximum pour les teneurs comprises entre 40 et 120 mg. de cuivre par litre, zone où les écarts entre deux lectures successives sont les plus importants.

Dans cette zone de précision maximum une incertitude de 1 microampère se traduit par une erreur sur la concentration de l'ordre de 2,5 % ; à la limite de sensibilité, la teneur n'est connue qu'à 8 ou 10 % près.

Influence des ions gênants. Dans l'analyse d'un minerai, il faut tenir compte de certains ions qui peuvent gêner la réaction colorimétrique normale, soit en donnant des précipités ou des colorations avec le réactif, soit en empêchant la formation ou modifiant le développement de la couleur bleu céleste :

1° Les ions formant des hydrates insolubles sont éliminés par filtration et ne sauraient gêner le dosage.

2° Les seuls métaux pouvant donner des colorations dans les conditions de l'expérience sont le nickel et le cobalt dont les solutions se colorent en bleu et en jaune, en présence d'ammoniaque. Nous avons déterminé la limite de sensibilité de ces deux réactions et nous avons constaté que le nickel devient gênant à partir de 100 mg. par litre et le cobalt à partir de 10 mg. par litre. Si les deux métaux sont présents dans la solution à analyser à des teneurs supérieures aux limites que nous venons de définir, l'étalonnage sera effectué à partir de témoins contenant des quantités équivalentes de nickel et de cobalt.

Si l'étude du minerai ne demande pas le dosage des ions Ni et Co, il est plus simple de précipiter le cuivre par SH_2 après avoir acidifié la solution par l'acide chlorhydrique, de filtrer, de reprendre le résidu par l'acide nitrique et d'ajouter un grand excès d'ammoniaque à la solution obtenue. La coloration bleue qui se forme alors est uniquement due au cuivre.

3° Dans l'analyse d'un minerai, la solution cupriammonique contient les ions NO_3, Cl, SO^4, NH^4. Nous avons étudié leur influence sur le développement de la coloration bleue à partir de solutions de cuivre à 100 mg./litre, d'abord acidifiées par des volumes croissants d'acide nitrique, chlorhydrique ou sulfurique et neutralisées, ensuite par l'ammoniaque en excès de 10 %. Nous avons constaté que l'opacité reste constante quelles que soient les concentrations des ions envisagés.

De même, la présence d'ions tels que Zn^{++}, Cd^{++}, Mg^{++} n'a aucune influence sur l'intensité de la coloration cupriammonique.

Dosage du cuivre et du fer dans les minerais.

Mode opératoire. Dans un erlenmeyer de 250 cm³, on attaque 1 g. de minerai finement pulvérisé par l'eau régale. Après évaporation de la majeure partie de l'acide, on reprend par 15 cm³ d'eau et on filtre l'insoluble. La liqueur, d'un volume approximatif de 25 cm³ est additionnée de 15 cm³ d'ammoniaque ; le fer est ainsi précipité sous forme d'hydroxyde, tandis que le cuivre passe en solution à l'état de cation cupriammonique bleu.

On filtre sous pression réduite et l'on amène le filtrat au volume de la cuve photométrique (50 cm³ dans nos expériences). La mesure de l'opacité de la coloration donne la concentration en cuivre de la solution.

Le précipité d'hydroxydes est dissous sur filtre par 20 cm³ d'acide sulfurique dilué au demi et chaud. Après oxydation par quelques cm³ d'eau oxygénée, on traite finalement par 2 cm³ de SCNK à 50 %. De l'intensité de la coloration rouge développée par le réactif on déduit la teneur en fer du minerai.

Remarques : I. — Les quantités de fer de l'ordre du dixième de milligramme sont entraînées quantitativement par $Al(OH)_3$. Si le minerai étudié ne renferme pas d'aluminium, il suffit d'en ajouter 20 mg. sous forme de sulfate à la liqueur d'attaque et d'opérer ensuite comme ci-dessus.

II. — Dans le cas de minerais ferrugineux, le précipité d'hydrate ferrique peut entraîner de faibles quantités de cuivre si l'on opère sans précautions spéciales (47) ; les résultats trouvés par la méthode précédente sont alors trop faibles.

Par contre, nous avons constaté, avec J.-H. Hamence (48), que, si la précipitation est effectuée en présence de sels ammoniacaux et d'un grand excès d'ammoniaque, l'absorption est pratiquement nulle, dans les limites de sensibilité que nous nous sommes fixées.

DOSAGE DU NICKEL ET DU COBALT

Dans les méthodes qui vont être exposées, le nickel et le cobalt seront dosés sur la même prise d'essai et sur des parties aliquotes d'une solution commune. Aussi présenterons-nous, dans le même chapitre, les dosages de ces deux éléments, après avoir étudié la réaction colorimétrique choisie pour chacun d'eux.

I. — Dosage du nickel.

Le nickel est dosé généralement à l'état de diméthylglyoxime de nickel d'après L. Tschugaeff (124) et O. Brunck (17) ou à l'état métallique, par électrolyse, d'après Gibbs (121).

Ces procédés de dosage donnent d'excellents résultats pour des quantités de métal de plusieurs milligrammes,

mais ils ne sauraient convenir à la détermination de traces.

Il en est de même de la méthode volumétrique au cyanure de potassium de Moore (77) trop peu sensible et d'une exécution difficile.

Le dosage du nickel par spectrographie a été mis au point par R. Breckpot et W. Korber (16), mais uniquement dans le zinc et le cobalt métalliques.

Les réactifs proposés pour la recherche de traces de nickel sont assez nombreux (87) (90) (94) (99) (112), mais les troubles formés sont difficilement reproductibles. Aussi avons-nous préféré la réaction de Rollet (100) très sensible et d'une exécution plus commode.

Réaction colorimétrique adoptée.

En milieu ammoniacal, la diméthylglyoxime produit une coloration rouge orangé dans les solutions de nickel oxydées par l'eau de brome.

Cette coloration peut servir de base à une méthode colorimétrique de dosage du nickel si la réaction est effectuée dans des conditions que nous avons établies.

Étude de la réaction.

Influence de la quantité d'ammoniaque. Les divers auteurs (52) (100) qui ont utilisé la réaction précédente pour un dosage quantitatif du nickel conseillent de traiter la solution par l'eau de brome et l'ammoniaque avant d'ajouter quelques gouttes de diméthylglyoxime, sans préciser la valeur de l'excès d'ammoniaque. En opérant sur des liqueurs titrées contenant 1, 2 et 5 mg. de nickel par litre, nous avons constaté que cet excès avait une grande influence sur l'intensité de la coloration. Le tableau 35 et les courbes de la figure 27 représentent les résultats obtenus :

Tableau 35.

cm^3 d'ammoniaque à 22° Bé pour 100 cm^3 de solution	intensités (microampères)		
	1 mg. Ni/litre	2 mg. Ni/litre	5 mg. Ni/litre
1	63,5	44	16
2	64,5	45,5	18,5
4	67	47,5	20,5
6	68	50	22,5
8	70,5	52	25
10	72	53	27,5
20	73,5	54,5	30
30	73,5	54,5	31
40	73,5	54	30,5
50	73	54,5	30,5
60	74	55	30,5
70	74,5	56	31,5
80	75,5	57,5	32,5
90	78	60	36

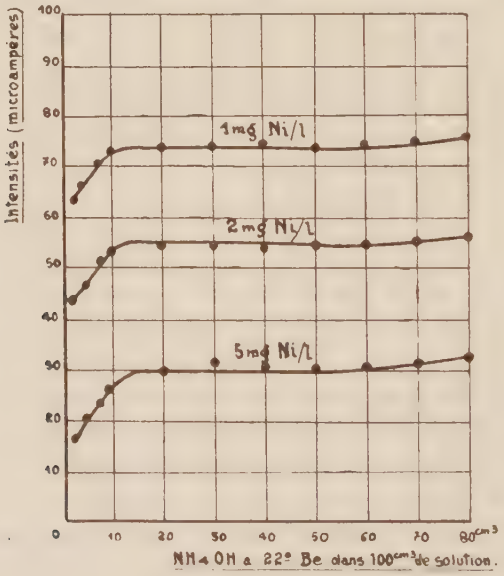


Fig. 27.

On voit que l'opacité diminue, d'abord, quand la proportion d'ammoniaque augmente, se fixe, ensuite, à une valeur déterminée entre 20 et 50 % de NH_4OH et diminue à nouveau pour des alcalinités supérieures.

Pour opérer dans les meilleures conditions de stabilité il est indispensable de se placer dans le palier des courbes de la figure 27; toutes les mesures ultérieures sont faites à partir de solutions contenant 40 % d'ammoniaque à 22° Bé.

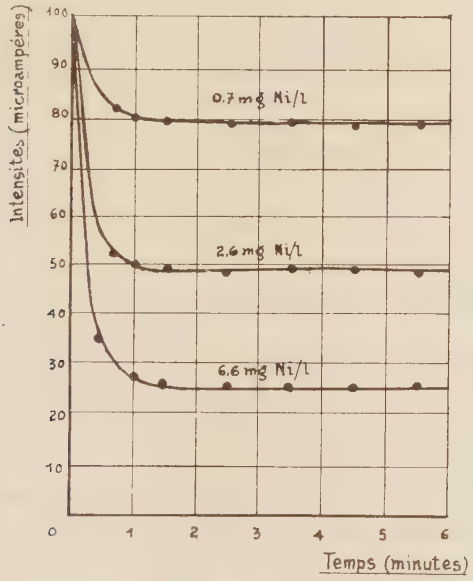


Fig. 28.

Rapidité et stabilité. A trois solutions contenant 0,7, 2,6 et 6,6 mg. de nickel par litre, nous avons ajouté successivement 1 % d'eau de brome saturée, 40 % d'ammoniaque et 2 % de solution de diméthylglyoxime à 1 %. Les résultats inscrits dans le tableau 36 et représentés sur les courbes de

la figure 28 montrent que l'intensité de la coloration croit rapidement avec la durée d'éclairement pour atteindre une valeur limite au bout de 1 minute 30 secondes à 2 minutes. Au delà, l'opacité des solutions reste constante pendant des heures.

Tableau 36.

DURÉE D'ÉCLAIREMENT EN MINUTES	INTENSITÉS		
	0,7 mg. Ni/litre	2,6 mg. Ni/litre	6,6 mg. Ni/litre
0,5	81,5	53	35
1	80,5	50	28
1,5	80	49,5	26,5
2,5	79,5	49	25,5
3,5	79,5	49,5	25,5
4,5	79	49	25
5,5	79,5	49	25,5
6,5	79	49	25,5

Sensibilité. Une solution à 0,15 mg. de nickel par litre donne encore la coloration orangée caractéristique. Cette sensibilité est supérieure à celle de n'importe lequel des réactifs signalés plus haut.

Fidélité et précision. Il résulte de nombreuses expériences que la coloration se produit d'une façon très régulière, les écarts maxima ont été de 1,5 microampères.

La précision a été étudiée sur des solutions dont les titres décroissent graduellement de 20 % (tableau 37).

La pente de la courbe logarithmique de la figure 29 montre que la zone de précision maximum se situe entre 1 et 5 mg. de nickel par litre. L'incertitude est de l'ordre de 5 à 6 % de la concentration de nickel. Etant donné la fidélité exceptionnelle de la réaction, on pourrait, éventuel-

lement, augmenter cette précision par un simple allongement des cuves photométriques.

Tableau 37.

CONCENTRATIONS DES SOLUTIONS EN mg. DE NICKEL PAR LITRE	INTENSITÉS (MICROAMPÈRES)	ÉCARTS ENTRE DEUX LECTURES SUCCESSIVES
20	14	1
16	15	1
12,8	16	2,5
10,2	18,5	3,5
8,2	22	3,5
6,6	25,5	4,5
5,2	30	5,5
4,2	35,5	6,5
3,4	42	7
2,7	49	6,5
2,15	55,5	5,5
1,7	61	5
1,35	66	5
1,1	71	5
0,9	76	3,5
0,72	79,5	3,5
0,58	83	3
0,46	86	3
0,35	89	2,5
0,28	91,5	1,5
0,23	93	

Influence des ions gênants. Le réactif n'étant pas strictement spécifique nous devons tenir compte de la présence possible de certains ions qui peuvent donner, eux aussi, des colorations dans les conditions de l'expérience ; seuls le cuivre et le cobalt sont dans ce cas.

1) Le cuivre est décelé au cours du dosage par la coloration bleue qu'il donne avec l'ammoniaque. Cette coloration est visible à partir de 5 mg. de cuivre par litre et vient gêner la réaction colorimétrique normale.

On se débarrassera du cation Cu^{++} en le précipitant par SH_2 en milieu acide ; le nickel reste en solution.

2) Le cobalt donne avec la diméthylglyoxime une coloration brune lorsque sa concentration dépasse 10 mg. par litre. Comme à cette teneur, l'ammoniaque donne déja une

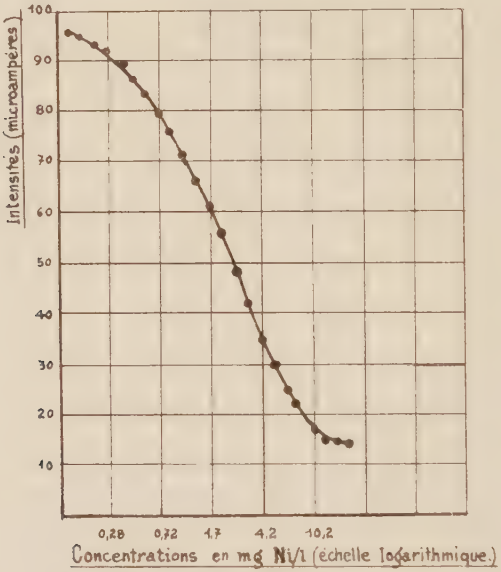


Fig. 29.

coloration rose due au complexe cobaltiammonique (122), on est averti de la présence de cobalt avant d'effectuer la réaction à la diméthylglyoxime.

Deux cas peuvent donc se produire :

1) L'addition d'ammoniaque laisse la solution incolore : le cobalt se trouve dans la solution à une concentration inférieure à 10 mg. par litre et ne peut gêner le dosage.

2) L'addition d'ammoniaque provoque une coloration

rose : le cobalt est dosé colorimétriquement soit par comparaison avec des solutions types traitées par l'ammoniaque, soit par la méthode au sel R nitrosé, que nous exposerons plus loin.

L'étalonnage se fait ensuite à partir de solutions titrées de nickel contenant des quantités de cobalt sensiblement égales à celle de la liqueur d'essai.

Si la coloration rose donnée par l'ammoniaque est très intense, on sépare nickel et cobalt par le procédé au nitrite de potassium de Fischer et Brunck (123). A moins d'avoir affaire à des minerais de cobalt, cette séparation est rarement indispensable.

II. — Dosage du cobalt.

Le dosage du cobalt fut étudié de façon systématique à partir du moment où des chimistes néo-zélandais purent établir une relation entre la teneur en cobalt du sol et certaines maladies du bétail (55) (113).

Les méthodes gravimétriques, volumétriques ou électrolytiques, employées jusque-là s'étant avérées inefficaces, les chercheurs s'adressèrent aux réactifs colorimétriques et, en particulier, au plus sensible d'entre eux, le sel nitrosé R.

C'est également ce réactif, signalé en 1921 par H. S. Van Klooster (58), que nous avons utilisé pour la mise au point de la méthode de dosage du cobalt dans les minerais.

Réaction colorimétrique. En milieu neutre ou alcalin, le sel R nitrosé donne, avec les solutions salines de cobalt, une coloration rouge caractéristique. En présence d'acide minéral il est nécessaire d'évaporer à sec ou, plus simplement, de neutraliser l'excès de cet acide par l'acétate de sodium.

Dans les conditions de l'expérience, le fer, le cuivre et le nickel, produisent des colorations qui viennent gêner l'appréciation de la teinte due au cobalt.

Cependant ces colorations peuvent être détruites par addition d'acide nitrique si la concentration des 3 métaux est inférieure à 0,1 %.

Nous devons nous assurer que ce traitement ne modifie pas l'intensité de la coloration rouge étudiée.

Ainsi, nous examinerons successivement l'influence des 4 facteurs suivants dont peut dépendre le développement de la coloration :

la quantité d'acétate de sodium,
la quantité de réactif,
l'excès d'acide nitrique,
la durée d'éclairement.

Influence de la proportion d'acétate de sodium. Nous avons ajouté le réactif colorimétrique à des solution titrées de cobalt contenant des quantités croissantes d'acétate de sodium cristallisé.

Les mesures d'opacité nous ont montré que l'excès d'acétate de sodium n'a pas d'influence sensible sur l'intensité de la coloration.

Influence de la quantité de réactif. Par analogie avec le complexe que forme le cobalt avec l'α nitroso β naphtol (3) (72), le complexe soluble du sel R nitrosé doit avoir la formule $(C_{10}H_5NO_8S_2Na_2)_3Co$.

Dans ce cas, 1 cm³ de solution à 0,5 % de réactif correspond à 0,260 mg. de cobalt. L'influence de la quantité de réactif sur la coloration a été étudiée à l'aide d'une solution de sel R dix fois moins concentrée, c'est-à-dire contenant, par cm³, 0,5 mg. de sel cristallisé. Les résultats obtenus sont notés dans le tableau 38 courbes de la fig. 30).

Tableau 38.

POIDS DE SEL R EN mg.	INTENSITÉS (MICROAMPÈRES)		
	0,02 mg. Co	0,04 mg. Co	0,08 mg. Co
0,125	91,5	92,5	93
0,25	82,5	82	82
0,375	76	76	75
0,50	75	65	64,5
0,75	75	50	50,5
1		47,5	35
1,25	75,5	47,5	26,5
1,50		48	20
1,75	76	48	19
2	74,5	47	19
3	75	47,5	19,5
5	75,5	47,5	19,5

Il découle de ce tableau que les poids de sel R nécessaires pour complexer 0,02 mg., 0.04 mg. et 0,08 mg. de cobalt sont, respectivement, de 0,44 mg., 0,87 mg. et 1,65 mg., assez peu différents des poids théoriques 0,385 mg., 0,77 mg. et 1,54 mg. calculés à partir de la formule $(C_{10}H_5NO_8S_2Na_2)_3Co$.

Au-dessus de ces quantités, l'opacité de la coloration reste constante quel que soit l'excès de sel R nitrosé. La solution du réactif étant déjà colorée, il est préférable de ne pas en utiliser des quantités trop importantes.

Nous verrons que pour notre appareil, la limite *supérieure* de sensibilité est de 2 mg. de cobalt par litre soit 0,10 mg. de cobalt pour les 50 cm³ que contient la cuve photométrique ; 1 cm³ de solution à 0,5 % de réactif, correspondant à 0,25 mg. de cobalt, sera donc largement suffisant pour faire entrer tout le métal dans le complexe et atteindre ainsi le palier des courbes 30.

Influence de l'acide nitrique. Nous avons constaté que l'addition d'acide nitrique à des solutions neutres de cation cobalt, déjà traitées par le sel R nitrosé, n'a aucune influence sur l'intensité de la coloration rouge obtenue.

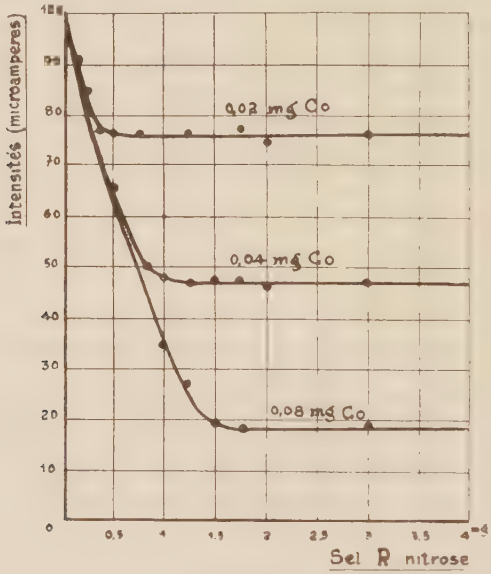


Fig. 30.

Dans nos essais, nous ajouterons 2 % d'acide nitrique d = 1,42.

Influence de la durée d'éclairement. – Stabilité. La coloration rouge caractéristique est obtenue au bout d'un temps très court inférieur à 1 minute pour toutes les concentrations. La mesure peut donc être faite immédiatement après l'addition du réactif.

Sensibilité de la réaction. La sensibilité de la réaction est extrême puisque des concentrations de 0,03 mg. de cobalt par litre provoquent une diminution du courant de

cellule atteignant 4 microampères. Cette sensibilité de 3.10^{-8} est très supérieure à celles des autres réactifs colorimétriques ou néphélométriques du cobalt :

10^{-6} pour la salicylaldoxime (6),
10^{-6} pour l'α nitroso β naphtol (35),
6.10^{-7} pour l'acide rubéanique (35).

Précision. Nous avons étudié, comme d'habitude, la précision de la réaction en partant de solutions dont les titres diminuent en progression géométrique de raison 4/5.

Le tableau 39 et la courbe logarithmique de la figure 31 montrent, qu'avec notre appareil, cette précision est maximum pour des concentrations comprises entre 0,2 et 0,8 mg. de cobalt par litre.

Tableau 39.

CONCENTRATIONS DES SOLUTIONS EN mg. Co/LITRE	INTENSITÉS (MICROAMPÈRES)	ÉCARTS ENTRE DEUX LECTURES SUCCESSIVES
3	4	0,5
2,4	4,5	1
1,92	5,5	2
1,54	7,5	3,5
1,23	11	4
0,98	15	5
0,79	20	7,5
0,63	27,5	9,5
0,50	37	10,5
0,40	47,5	10
0,32	57,5	8
0,26	65,5	7,5
0,21	73	5,5
0,165	78,5	4,5
0,13	83	4
0,105	87	3
0,085	90	2
0,068	92	1,5
0,054	93,5	

Bien que les conditions d'emploi du réactif aient été définies aussi exactement que possible, la coloration ne se reproduit pas d'une façon absolument parfaite. Les écarts maxima observés entre les opacités de solutions de même titre soumises au même traitement ont été de 1,5 microampères.

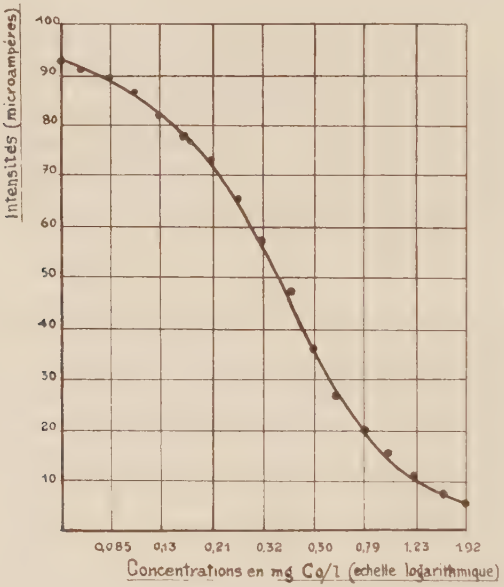


Fig. 31.

Dans la zone de plus grande précision, ces écarts se traduisent par une incertitude sur la concentration égale à 3 %.

Étalonnage. L'étalonnage de l'appareil est effectué à partir de liqueurs étalons obtenues par dilutions d'une solution titrée de sulfate de cobalt.

La valeur I_0 du courant de lampe est déterminée, non

pas à partir d'eau distillée, mais sur un essai à blanc ainsi préparé :

Dans un ballon de 50 cm³, on verse successivement 5 cm³ de solution à 20 % d'acétate de sodium, de l'eau distillée, 1 cm³ de solution à 0,5 % de sel R et 1 cm³ d'acide nitrique d = 1,42. Après avoir étendu au trait de jauge, on verse dans la cuve photométrique.

Les différentes solutions étalons, traitées de façon identique, prennent une coloration rouge dont on mesure la transparence en éclairant la cellule avec des radiations bleues, afin de se placer dans des conditions de sensibilité maximum.

Application aux minerais. Comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre, le mode opératoire que nous avons adopté permet le dosage du nickel et du cobalt sur des parties aliquotes d'une même liqueur.

Nous distinguerons deux séries de manipulations :

1) attaque du minerai et élimination du fer et du cuivre ;

2) néphélométries.

1° *Attaque du minerai et élimination du fer et du cuivre.*

3 grammes de minerai finement pulvérisé sont attaqués par l'eau régale. Après évaporation à siccité, on reprend par quelques cm³ d'acide chlorhydrique, on dilue et on neutralise la plus grande partie de l'acide par le carbonate de sodium en poudre. Si l'on dépasse le seuil de précipitation du fer, on revient en arrière par addition d'acide chlorhydrique. On oxyde par 1 cm³ d'eau de brome saturée et on précipite les hydrates insolubles par l'ammoniaque en excès. On filtre et lave à l'eau chaude.

a) Si le filtrat est incolore, on le fait bouillir pour chasser la plus grande partie de l'ammoniaque, on revient légèrement acide jusqu'à virage du papier à l'hélianthine

et on étend à 100 cm³. La liqueur est prête pour les néphélométries.

b) Si le filtrat est bleu, on est en présence de cuivre qu'il faut éliminer. Pour cela, on acidifie la liqueur par HCl (dans la pratique jusqu'à décoloration et on précipite le cuivre à l'état de sulfure par un courant de SH_2 durant 20 minutes.

Après filtration et lavage du sulfure, le filtrat est porté à l'ébullition pour chasser SH_2 en excès et pour concentrer. On laisse refroidir et on étend au volume de 100 cm³.

2° *Néphélométries.*

a) *Nickel* : On prélève très exactement, à l'aide d'une pipette, 50 cm³ de la solution ainsi préparée, que l'on verse dans une capsule. On chauffe de manière à ramener le volume du liquide à 20 cm³ environ et l'on transvase, après refroidissement, dans un ballon jaugé de 50 cm³. La solution est ensuite additionnée successivement de 1 cm³ d'eau de brome saturée, 20 cm³ d'ammoniaque et 1 cm³ de solution de diméthylglyoxime à 1 %. On complète au trait de jauge et l'on effectue la lecture au microampèremètre au bout de 2 minutes. La courbe d'étalonnage donne la teneur correspondante du minerai.

b) *Cobalt* : Les 50 cm³ restants sont chauffés dans une capsule comme pour le dosage du nickel jusqu'à un volume approximatif de 20 cm³. A la solution très légèrement acide, on ajoute 1 g. d'acétate de sodium cristallisé, 1 cm³ de solution à 0,5 % de sel nitroso R et on porte à l'ébullition. Après addition de 1 cm³ d'acide nitrique concentré, on maintient l'ébullition pendant 1 minute et on complète le volume à 50 cm³ avec de l'eau distillée. La solution colorée en rouge est versée dans la cuve photométrique et la lecture effectuée immédiatement.

Précision des dosages. En effectuant une série de dosages du nickel et du cobalt sur plusieurs prises d'essai d'une même blende finement pulvérisée, nous avons constaté des écarts extrêmes égaux à :

11 % pour le nickel
et 7% pour le cobalt.

Tableau 40.

PROVENANCE DES ÉCHANTILLONS	NATURE DES ÉCHANTILLONS	TENEURS EN G./TONNE	
		NICKEL	COBALT
Pierrefitte Hautes-Pyrénées.	Blende grosse cristallisation	9	26
Pierrefitte.....	Tout venant Blende, Galène	130	120
Pierrefitte.....	Galène flottée	73	141
Pierrefitte.....	Blende flottée	236	190
Bentaillou Étage Saint-Jean (Ariège).	Concentré de blende	19	52
Bentaillou Étage Saint-Jean.	Concentré de galène	8	43
Marignac Val de Burat (Haute-Garonne).	Blende	4	11
Val d'Aran.....	Blende	63	210
Liat.....	Blende	10	12
Mine du Pic de l'Homme.	Tout venant Blende, Galène	86	127
Bulard Ariège	Tout venant Blende, Galène	9,5	17

Aux erreurs provenant du manque de fidélité des réactions colorimétriques, sont venues s'ajouter les erreurs dues à un mauvais entraînement des métaux en solution et à leur répartition irrégulière au sein du minerai étudié.

Sensibilité. Une prise d'essai de 3 g. permet de doser simultanément le nickel et le cobalt dans des minerais qui en renferment respectivement 7 g. par tonne et 1 g. par tonne. A ces concentrations limites la précision est faible ; elle est maximum pour des teneurs comprises entre 30 et 150 g. par tonne dans le cas du nickel, entre 7 et 25 g. par tonne pour le cobalt.

Durée des dosages. Les deux éléments peuvent être dosés sur la même prise d'essai en moins d'une heure. Si le minerai est exempt de cuivre les résultats sont obtenus au bout de 35 minutes.

Résultats. Voir, dans le tableau 40, les résultats de dosages de nickel et de cobalt sur différents minerais pyrénéens.

Dans tous ces minerais la blende est le support essentiel du nickel et du cobalt. En général, elle est beaucoup plus riche en cobalt qu'en nickel.

DOSAGE DU BISMUTH

Dans les méthodes classiques de dosage du bismuth, on précipite généralement cet élément sous forme de carbonate ou de sulfure pour le séparer des autres métaux et on le pèse ensuite à l'état d'oxyde Bi_2O_3 (123).

On peut aussi l'isoler à l'état de chromate suivant J. Lowe, d'oxychlorure d'après H. Rose ou de métal (42).

Toutes ces méthodes ont des sensibilités inférieures à 10^{-5} et ne permettent pas la recherche des traces.

Les procédés électrolytiques de Vortmann (128) et de Hollard et Bertiaux (50) exigent la séparation du bismuth à l'état soit d'amalgame, soit de phosphate, ce qui limite la sensibilité des dosages.

C'est également l'inconvénient des méthodes volumétriques dans lesquelles le bismuth est précipité sous forme de chromate (78), d'oxalate (97), ou d'arséniate (42) par des quantités connues de liqueurs titrées dont on détermine l'excès. La sensibilité de ces dernières méthodes est liée à celle, très faible, des procédés classiques de précipitation.

Un dosage spectrographique des traces de bismuth dans le cuivre électrolytique a été mis au point par R. Breckpot (14). Cette méthode n'est applicable aux minerais qu'après une concentration préspectrale qui exige une manipulation délicate. Seule une méthode colorimétrique pouvait donc résoudre, simplement, le problème du dosage des traces de bismuth dans les minerais. Parmi les réactifs proposés (7) (23) (28) (54) (67) (127), l'iodure de potassium est le seul qui, tout en étant à peu près spécifique, donne lieu à une coloration. Nous avons donc cherché à l'utiliser, de préférence à tous les autres, et nous avons été conduit à définir très soigneusement les conditions de son emploi.

Étude de la réaction colorimétrique. Pour une concentration déterminée, l'intensité d'une coloration dépend généralement des proportions des réactifs présents dans cette solution. Or, nous verrons que, dans le procédé de dosage du bismuth dans les minerais, nous serons obligé d'introduire, dans la solution, de l'acide sulfurique et du chlorure stanneux. Nous devons donc étudier l'influence de chacun de ces facteurs sur le développement de la réaction colorimétrique. La quantité d'iodure de potassium et la rapi-

dité de la réaction seront également précisées au cours de ce travail.

Influence de l'acidité. Etudiant l'influence de l'acidité en SO_4H_2 sur des solutions contenant 3,5, 5, et 12 mg. de bismuth par litre et traitées par 10 % de solution d'iodure

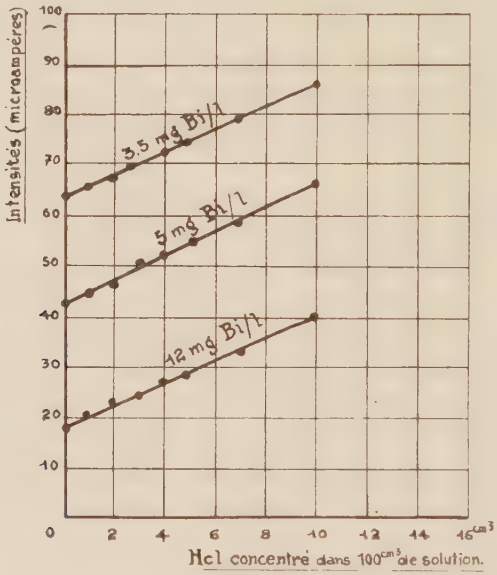


Fig. 32.

de potassium à 100 g. par litre, nous avons constaté que l'intensité de la coloration ne dépend pas de la proportion d'acide sulfurique lorsque cette proportion est inférieure à 10 %.

La solution de chlorure stanneux utilisée dans le dosage contient de l'acide chlorhydrique libre dont nous avons étudié l'influence sur la coloration. Nous avons constaté que pour des acidités inférieures à 10 %, l'opacité d'une

solution de concentration donnée était inversement proportionnelle à la teneur en HCl. (Tableau 41, figure 32).

Tableau 41.

cm^3 d'acide chlorhydrique concentré dans 100 cm^3 de solution	Intensités (microampères)		
	3,5 mg. Bi/litre	5 mg. Bi/litre	12 mg. Bi/litre
0	62,5	43	18,5
1	64,5	45	20,5
2	67	47	23
3	70	50,5	24,5
4	72	52	27
5	74,5	54,5	29
7	80	59	33
10	87	66,5	40,5

L'étalonnage et les mesures doivent donc être effectués dans des conditions d'acidité chlorhydrique bien déterminées.

Influence du chlorure stanneux. La solution de chlorure stanneux utilisée dans nos expériences est celle qui nous a servi pour le dosage du germanium (page 33).

A des solutions neutres contenant 3,5 et 12 mg. de Bi par litre, on a ajouté des quantités croissantes de cette solution de Cl_2Sn et 10 % d'iodure de potassium à 100 g. par litre. Le tableau 42 donne les résultats des mesures d'opacité.

On voit que l'intensité de la coloration diminue quand la proportion de chlorure stanneux augmente ; la comparaison des tableaux 41 et 42 montre que cet affaiblissement de la coloration est dû, uniquement, à la présence d'acide chlorhydrique dans la solution stanneuse utilisée.

Tableau 42.

cm^3 de réactif dans 100 cm^3 de solution	cm^3 d'acide chlorhydrique concentré dans 100 cm^3 de solution	Intensités (microampères)	
		3,5 mg. Bi/litre	12 mg. Bi/litre
5	0,75	63,5	19
10	1,50	66	22
12	1,80	67	23
15	2,25	68	24
20	3	70,5	25

Le chlorure stanneux, par lui-même, n'a aucune influence sur la coloration.

Influence de la quantité d'iodure de potassium. Nous avons étudié l'influence de ce facteur sur des solutions à 3,5 mg., 5 mg. et 12 mg. de bismuth par litre et contenant 0,5 % d'acide chlorhydrique concentré. Les résultats de nos mesures sont inscrits dans le tableau 43 et traduits par les courbes de la figure 33.

Tableau 43.

cm^3 d'IK à 100 g./l dans 100 cm^3 de solution	Intensités (microampères)		
	3,5 mg. Bi/litre	5 mg. Bi/litre	12 mg. Bi/litre
0,5	92	85	58
1	84,5	73,5	43
2	74,5	59,5	30,5
3	69	50	24
4	65,5	47	21
5	64	45	20
6	63,5	44,5	19
8	63,5	44	19
10	62,5	45	19,5
15	63,5	44,5	18,5

L'intensité de la coloration croît en même temps que la proportion d'iodure de potassium pour atteindre sa valeur définitive quand la solution contient 6 % de réactif.

Rapidité et stabilité de la réaction. Il résulte de nombreuses expériences que pour une solution donnée la colora-

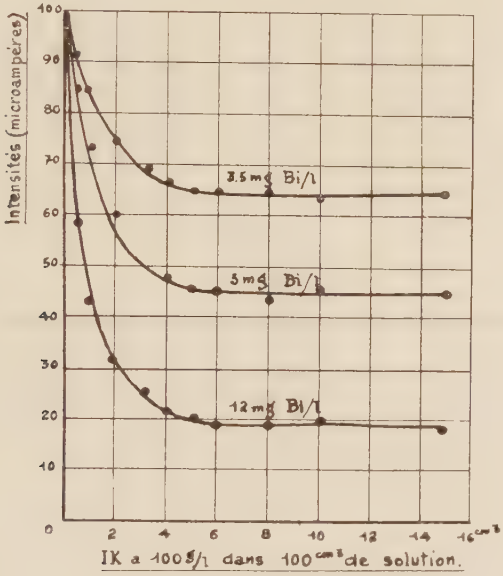


Fig. 33.

tion maximum est obtenue au bout d'un temps très court inférieur à 1 minute. L'opacité d'une solution colorée est pratiquement constante au moins pendant 30 minutes.

En nous inspirant des résultats de cette étude nous pouvons fixer ainsi les meilleures conditions de reproductibilité de la coloration :

1° la proportion d'acide sulfurique dans la solution doit être inférieure à 10 % ;

2° la quantité de solution de chlorure stanneux doit être bien définie ;

3° la proportion de réactif sera égale à 10 % ;

4° la lecture photométrique sera effectuée dans les 30 premières minutes qui suivent l'addition du réactif.

Précision. Suivant la règle généralement adoptée, nous avons préparé des solutions étalons dont les titres diminuent graduellement de 20 % et qui contiennent 5 % d'acide sulfurique à 66° Bé et 6 % de solution de chlorure stanneux. A chacune d'elles on a ajouté 10 % d'iodure de potassium à 100 g. par litre et on a mesuré au néphélomètre l'intensité des colorations jaunes obtenues, en éclairant la cuve en lumière bleue.

Tableau 44.

CONCENTRATIONS DES SOLUTIONS EN mg. Bi/litre	INTENSITÉS (MICROAMPÈRES)	ÉCARTS ENTRE 2 LECTURES SUCCESSIVES
30	3	
24	4,5	1,5
19,2	7	2,5
15,5	11,5	4,5
12,5	17,5	6
10	23	5,5
8	28,5	5,5
6,4	35,5	7
5	44,5	9
4	55	10,5
3,2	62,5	7,5
2,6	70,5	8
2,1	77,5	7
1,6	84	6,5
1,3	90	6
1	92	2

Les résultats du tableau 44 font apparaître une zone de

précision maximum située entre 3 et 8 mg. de bismuth par litre (courbe logarithmique de la figure 34). Dans cette zone de précision maximum les irrégularités constatées dans le développement de la coloration entraînent une erreur de 7 % dans la détermination de la teneur.

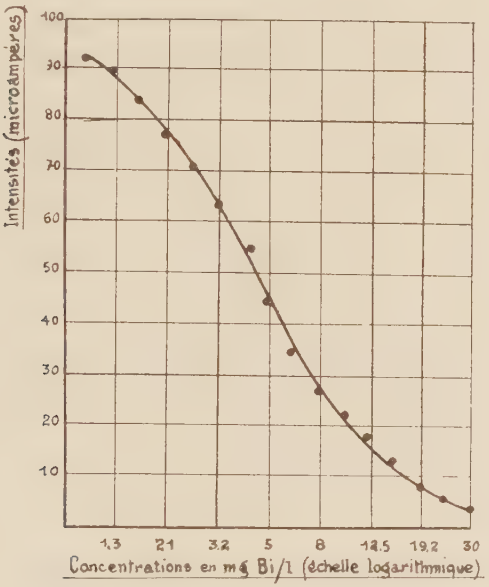


Fig. 34.

Dosage du bismuth dans les minerais.

Principe de la méthode : Dans le dosage des minerais, il faut compter avec les ions gênants : cuivre, plomb, mercure qui peuvent se trouver dans le complexe et qu'il faut éliminer de la solution définitive. Nous avons mis au point des procédés de séparation qui nous ont donné complète satisfaction :

a) *Élimination du cuivre* : La séparation cuivre bismuth a été obtenue en précipitant ce dernier par l'ammoniaque en excès et en présence d'ion ferrique. L'entrainement du bismuth par l'hydroxyde $Fe(OH)_3$ est pratiquement quantitatif comme le montrent les essais suivants :

Dans 10 béchers de 250 cm³ on a versé successivement 100 cm³ d'eau, des quantités de nitrate de bismuth contenant de 0,1 à 1 mg. de métal et 15 cm³ de solution de chlorure ferrique à 10 g. de fer par litre. On a précipité, à chaud, les hydrates par 20 cm³ d'ammoniaque, porté à l'ébullition et filtré immédiatement. Le précipité d'hydroxydes a été lavé à l'eau chaude et repris sur filtre par l'acide chlorhydrique, dans une capsule de porcelaine. Après addition de 2 cm³ d'acide sulfurique concentré, on a évaporé à fumées blanches, laissé refroidir, étendu à 50 cm³ et ajouté enfin 5 cm³ de solution d'iodure de potassium à 10 %. Les colorations jaunes obtenues nous ont permis de doser le bismuth passé en solution et les résultats trouvés sont reproduits dans le tableau ci-dessous :

Tableau 45.

essai n°	Bi ajouté en mg.	Bi trouvé en mg.
1	0,1	0,09
2	0,2	0,2
3	0,3	0,28
4	0,4	0,37
5	0,5	0,45
6	0,6	0,55
7	0,7	0,67
8	0,8	0,8
9	0,9	0,85
10	1	0,92

L'entraînement du bismuth peut donc être considéré comme quantitatif, compte tenu des incertitudes dont nous avons déterminé précédemment les limites.

Ces résultats confirment ceux obtenus par R. Breckpot (14) dans ses essais sur l'entraînement des impuretés As, Sb, Sn, Bi, Pb par l'hydroxyde ferrique.

b) *Élimination du plomb* : La reprise du précipité d'hydrates par l'acide chlorhydrique chaud fait passer en solution une petite partie du plomb dont il faut se débarrasser. La solution chlorhydrique est traitée, à cet effet, par l'acide sulfurique et évaporée à fumées blanches. Le résidu de SO_4Pb est ensuite séparé par filtration. A la suite de cette opération on se trouve en milieu acide sulfurique convenable pour la colorimétrie.

c) *Élimination du mercure* : Si la solution contient du mercure celui-ci est précipité à l'état de chlorure mercureux insoluble ou à l'état de métal par l'addition de chlorure stanneux ; une simple filtration permet de l'éliminer.

L'addition de chlorure stanneux est, d'ailleurs, indispensable, elle transforme le fer ferrique en fer ferreux et rend, ainsi, incolore la solution soumise à la colorimétrie.

Mode opératoire. 2 grammes de minerai finement pulvérisé sont attaqués, dans un erlenmeyer de 250 cm^3, par 30 cm^3 d'eau régale. Lorsque le dégagement de vapeurs rutilantes a complètement cessé on ajoute 20 cm^3 d'eau et on sépare l'insoluble par filtration. Après lavage à l'eau chaude, on ajoute 10 cm^3 de solution de chlorure ferrique à 10 g. de fer par litre si le minerai est exempt de fer ; on chauffe et on précipite les hydrates par 40 cm^3 d'ammoniaque concentré. Le précipité d'hydroxydes est repris sur filtre par l'acide chlorhydrique 1/1 bouillant et la liqueur, recueillie dans une capsule de porcelaine, est évaporée à

fumées blanches avec 4 cm³ d'acide sulfurique 1/1. Après refroidissement, on ajoute 20 cm³ d'eau, on chauffe pour dissoudre les sulfates solubles, on laisse refroidir à nouveau, on filtre le sulfate de plomb s'il y a lieu, et on recueille le filtrat dans un ballon jaugé de 50 cm³. On ajoute enfin 3 cm³ de solution de chlorure stanneux, 5 cm³ de solution d'iodure de potassium à 100 g. par litre et on étend au trait de jauge. L'intensité de la coloration jaune obtenue est mesurée à l'appareil néphélométrique et la teneur en bismuth calculée à partir de la courbe d'étalonnage préalablement établie.

Remarques : Pour les minerais riches en fer, nous avons adopté un mode opératoire légèrement différent, en vue d'éviter la filtration du précipité d'hydrate ferrique :

La liqueur d'attaque est évaporée à fumées blanches avec 4 cm³ d'acide sulfurique 1/1. Après refroidissement, on dissout les sulfates solubles par 20 cm³ d'eau et l'on filtre. La solution est ensuite traitée par Cl_2Sn et IK comme il est indiqué plus haut.

Si le minerai contient du cuivre, l'addition d'iodure de potassium provoque (98) la formation d'un précipité blanc de ICu que l'on sépare par filtration.

Résultats de dosages. Nous avons dosé le bismuth dans divers échantillons prélevés dans le 8e niveau du gisement Fontaine-Sante situé à Salsigne (Aude). Le tableau ci-dessous reproduit les résultats obtenus ainsi que les teneurs correspondantes en cuivre et arsenic.

Tableau 46.

N°s	LIEU DE PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS	CONSTITUANTS MINÉRALOGIQUES ESSENTIELS	TENEURS EN °/₀		
			Bi	Cu	As
1	Dépilage 100 Nord	Quartz, Mispickel, Pyrite	0,12	0,04	22,90
2	Dépilage 165 Nord	Calcaire, Pyrite, Chalcopyrite	0,07	0,15	1,25
3	Dépilage 220 Nord	Quartz, Mispickel, Pyrite, Chalcopyrite	0,25	1,75	12,30
4	Dépilage 55 Sud (mur)	Calcaire, Pyrite	néant	0,05	0,62
5	Dépilage entre 40 et 95 Sud	Silice, Mispickel, Sidérose	0,035	0,12	19,40
6	Dépilage 95 Sud (toit)	Schistes, Mispickel	néant	0,06	12,05
7	Dépilage 205 Sud (toit)	Schistes Mispickel, Biotite	0,03	0,03	8,10
8	Dépilage 215 Sud	Schistes, Mispickel	0,20	0,03	25,00
9	Galerie de recoupe 230 Sud	Sidérose, Chalcopyrite	0,41	7,15	0,24
10	Avancement Sud (toit)	Schistes, Mispickel, Pyrite	néant	néant	0,14
11	Avancement Nord, filon du mur	Calcaire, Pyrite, Chalcopyrite	0,095	0,17	0,33

Tableau récapitulatif.

ÉLÉMENTS DOSÉS	RÉACTIFS UTILISÉS	POIDS DES PRISES D'ESSAI	LIMITE DE SENSIBILITÉ DU DOSAGE	DURÉE DU DOSAGE	PRÉCISION DU DOSAGE
Ge	Molybdate de NH_4 Stannite de potassium	10 g.	3 g/T	1H15 min.	7 %
Sn	Cupferron	2 g.	10 g T	1H30 min.	10 %
Mo	Chlorure stanneux, Sulfocyanure d'ammonium	1 g.	20 g T	50 min.	6 %
Tu	Acide chlorhydrique, Chlorure stanneux, Sulfocyanure d'ammonium	1 g.	20 g T	1H15 min.	15 %
Au	Chlorure stanneux	10 g	3 g T	1H30 min.	12 %
Ag	Iodure de potassium	3 g.	50 g T	1H	10 %
Fe	Sulfocyanure de potassium	2 g.	10 g T	40 min.	6 %
Cu	Ammoniaque	2 g.	200 g T	20 min	3 %
Ni	Eau de brome Diméthylglyoxime	3 g.	7 g T	1H	11 %
Co	Sel R nitrosé	3 g.	1 g/T	1H	7 %
Bi	Iodure de potassium	2 g.	30 g T	1H15 min.	15 %

TROISIÈME PARTIE

ANALYSE MINÉRALOGIQUE D'UN MINERAI SULFO-ANTIMONIÉ COMPLEXE DE LASTOURS (AUDE)

Nous avons appliqué les méthodes d'analyses mises au point dans la deuxième partie de ce travail à l'étude minéralogique d'un minerai sulfo-antimonié complexe provenant de Lastours (Aude).

Gisement.

Le gisement a donné lieu à des exploitations très anciennes, probablement gallo-romaines.

Des travaux récents ont recoupé des galeries montrant des veines minéralisées dans des schistes lustrés.

Il s'agit de venues hydrothermales différentes de celles qui ont constitué le remplissage du réseau filonien voisin de Salsigne.

Tandis que ce dernier résulte de formations à grande profondeur et à température élevée et doit se placer au début de la phase hydrothermale, les minerais du gisement étudié correspondent, dans la classification de Lindgren, à une genèse mésothermale.

EXAMENS MINÉRALOGIQUES

Étude macroscopique.

Le gisement montre deux types de minéralisations :

un minerai fortement cuivreux avec *chalcopyrite* et *cuivre gris*, accompagnés de quartz reconnaissables à l'œil nu,

dans un calcaire à gros grains de type sidérose ou ankérite ;

un minerai formé de *blende*, de *galène* finement grenue, de *chalcopyrite* et de *pyrite*, imprégnant le schistre lustré, et accompagnés d'une gangue de quartz et de calcaire.

Dans les zones intermédiaires, on a trouvé quelques échantillons de *boulangérite* bien individualisée, liée à une galène à grains très fins dans une gangue de quartz et de calcaire.

Étude microscopique.

A. — Minerais cuivreux.

Nous avons procédé à l'examen microscopique sur des sections polies et aussi dans des plaques minces.

Les constituants minéralogiques sont ceux qui ont été décelés par l'examen visuel et, en outre, la *boulangérite*.

L'ordre de formation des minéraux paraît être le suivant :

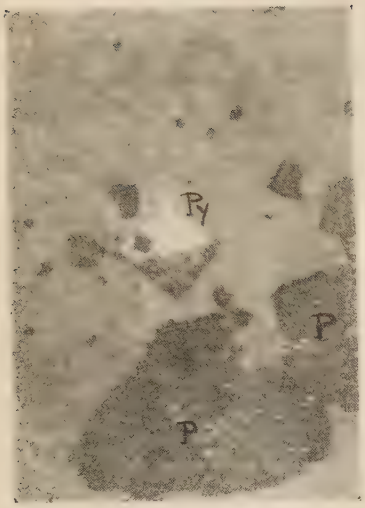
1. — **Pyrite et ankérite.**

La pyrite se présente en petits cristaux cubiques triglyphes (photog. 1) isolés dans le calcaire ou bien entourés par des minéraux de formation postérieure, quartz, chalcopyrite et cuivre gris (photog. 2).

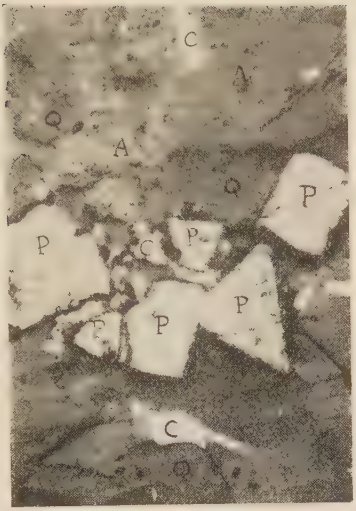
L'ankérite est bien cristallisée, en larges rhomboèdres (photog. 5).

2. — **Chalcopyrite et quartz.**

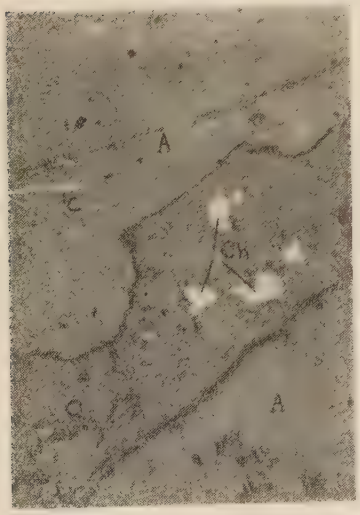
La chalcopyrite et le quartz sont visiblement liés (photog. 3). Ils ont pénétré dans les clivages et les diverses fissures du calcaire qu'ils ont fréquemment épigénisé (photog. 4 et 5).



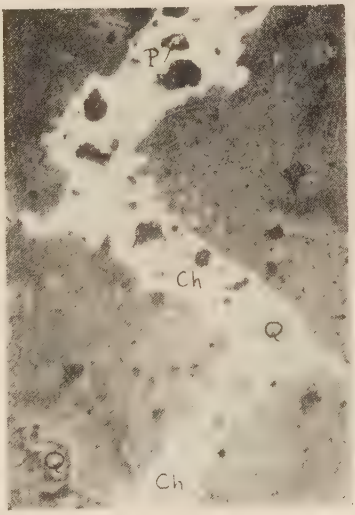
Photog. 1.



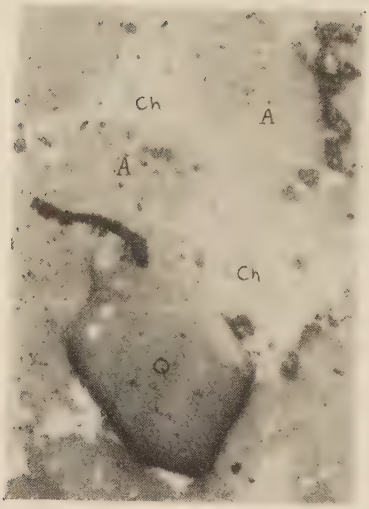
Photog. 2.



Photog. 3.

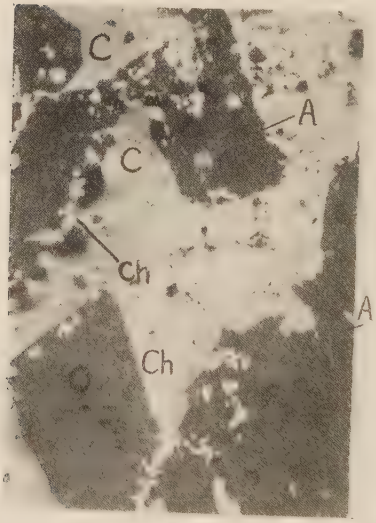


Photog. 4.

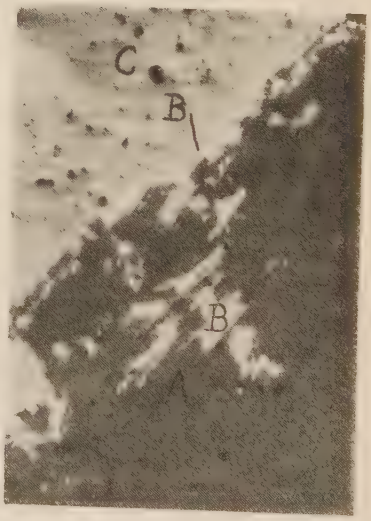


Photog. 5.

Photog. 6.



Photog. 7.



Photog. 8.

3. — **Cuivre gris.**

Le cuivre gris a, lui aussi, colmaté les fissures du calcaire et s'est parfois substitué à lui (photog. 3 et 6). Il entoure régulièrement la chalcopyrite et la pyrite dont les formations sont antérieures (photog. 7).

4. — **Boulangérite.**

La formation de la boulangérite paraît avoir suivi, immédiatement, celle du cuivre gris dont elle forme souvent l'auréole en aiguilles souvent orientées par les clivages du calcaire (photog. 8 et 9).

Certaines zones montrent une oxydation d'origine superficielle où la chalcopyrite libère de la limonite et se transforme en bornite (photog. 10) et parfois en covelline. Il s'agit, dans le minerai que nous avons eu en mains, d'accidents très localisés suivant certaines fissures.

B. — Minerais plombo-zincifères.

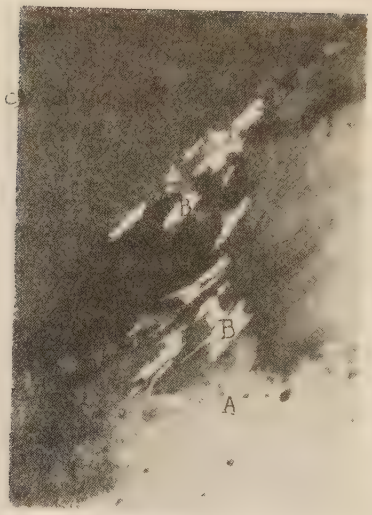
L'observation macroscopique a montré que les minerais plombo-zincifères contiennent comme constituants minéralogiques essentiels la galène, la blende, la chalcopyrite et la pyrite, accompagnées de quartz, de calcaire et des éléments sériciteux du schiste encaissant.

L'examen microscopique fait apparaître, en outre, le cuivre gris et la boulangérite.

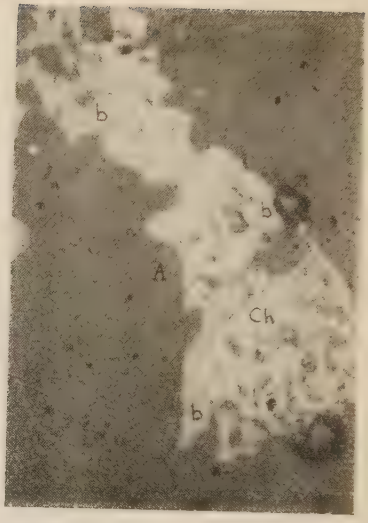
L'ordre de cristallisation paraît être le suivant.

1. — **Pyrite et calcaire.**

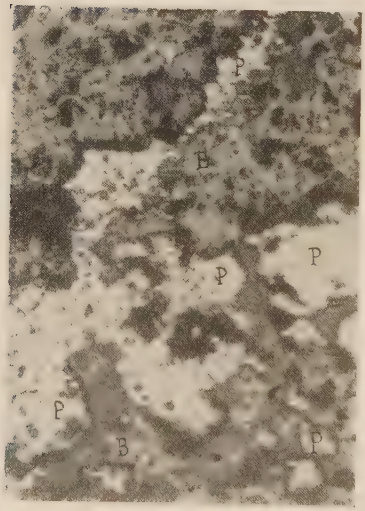
Le calcaire est assez finement cristallisé et intimement pénétré par le quartz. La pyrite est souvent entourée par



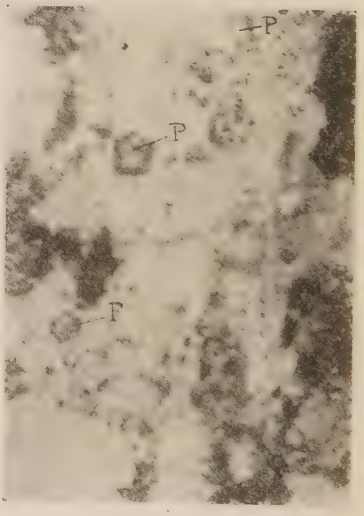
Photog. 9.



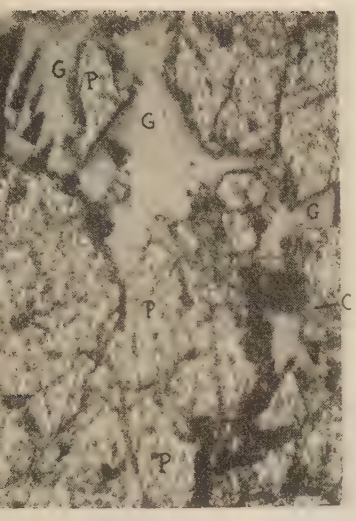
Photog. 10.



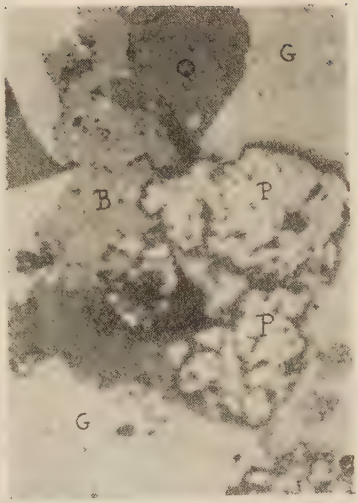
Photog. 11.



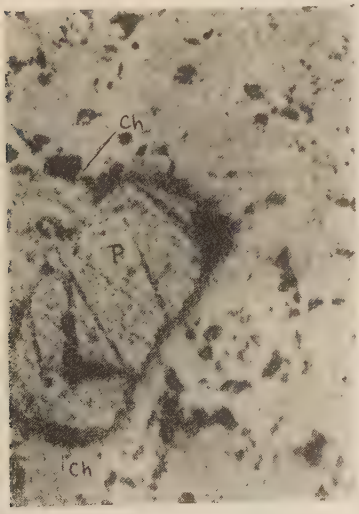
Photog. 12.



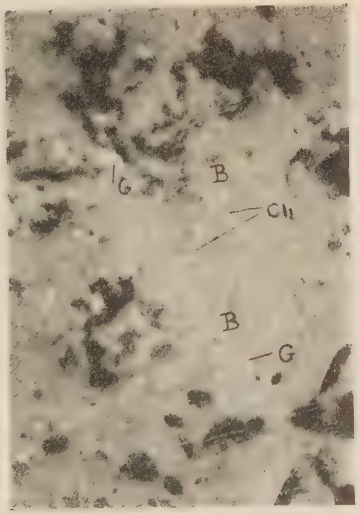
Photog. 13.



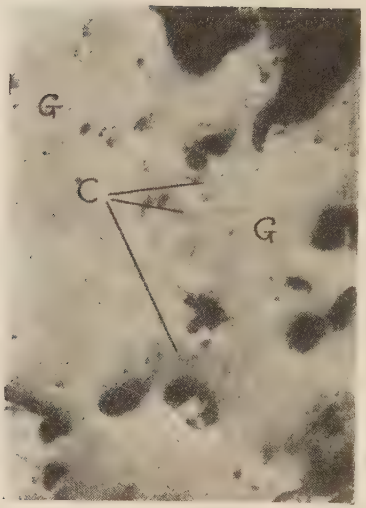
Photog. 14.



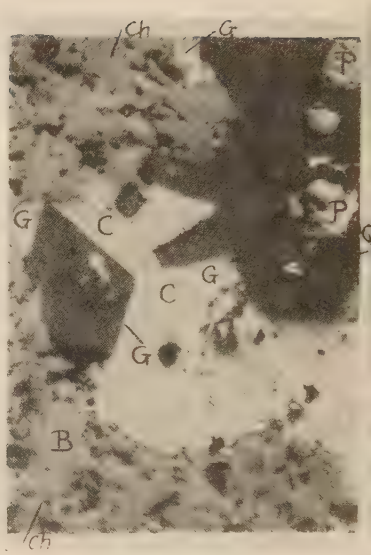
Photog. 15.



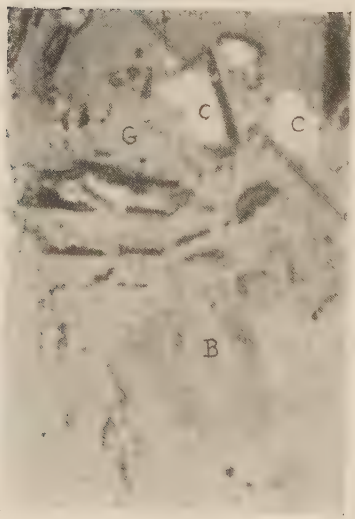
Photog. 16.



Photog. 17.



Photog. 18.



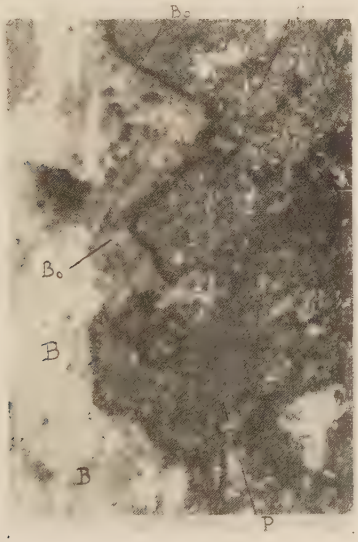
Photog. 19.

Photog. 20.

la blende ou la galène et a été corrodée et remaniée par ces minéraux plus récents (photog. 11, 12, 13, 14, 15).

2. — **Blende.**

La blende est grossièrement grenue et contient de fines inclusions de chalcopyrite souvent alignées suivant les clivages (photog. 16 et 18).



Photog. 21.

3. — **Chalcopyrite et galène.**

La galène, formant des amas et des traînées dans les fissures du minerai, pénètre fréquemment la blende et le calcaire (photog. 16).

Elle contient parfois des inclusions de cuivre gris (photog. 17 et 18).

C. — Boulangérite.

La boulangérite apparaît, à la fois, dans l'auréole des cuivres gris et dans celle de la galène (photog. 19 et 20).

Elle semble être le terme extrême d'une venue plombeuse et a donné lieu à quelques amas assez importants qui présentent une continuité directe avec la galène (photog. 19 et 20). Au contact des grains de pyrite, la boulangérite est souvent séparée de cette dernière par de la bournonite (photog. 21).

ANALYSE MINÉRALOGIQUE

Connaissant les constituants minéralogiques des minerais, nous avons procédé, sur des échantillons typiques, aux analyses classiques pour le dosage des éléments chimiques essentiels, et nos méthodes photométriques en ce qui concerne les éléments chimiques accessoires. Dans les minerais particulièrement riches en argent nous avons confirmé les résultats de la méthode néphélométrique par des dosages gravimétriques classiques.

Sur chaque échantillon typique, nous avons réalisé des fractionnements à la pince sous le microscope binoculaire de façon à concentrer l'un des constituants minéralogiques et à obtenir les quelques grammes de matière nécessaires pour les analyses.

Résultats de l'analyse chimique.

A. — Minerais cuivreux.

1. — Tout venant.

Éléments essentiels			Éléments accessoires			
	%	Nombre d'atomes		%	Nombre d'atomes	g. par tonne
Ca.....	14,40	$0,359_1$	Ag..	1,07	$0,0099_0$	
Mg.....	3,20	$0,131_7$	Bi..	0,47	0,00225	
Fe.....	15,06	$0,269_9$	Sn..	...	...	16
Cu.....	6,70	$0,105_3$	Ni..	...	...	31
Pb	2,63	$0,0126_9$	Co..	...	...	3,5
S.....	6,21	$0,194_1$	Mo..	...	...	moins
Sb.....	3,41	$0,0280_0$	W..	...	...	de 20
As.....	0,49	0,0065	Au..	...	...	36
			Ge..	...	...	7
			Hg..	...	...	traces

2. — Concentré de cuivre gris.

Éléments essentiels			Éléments accessoires			
	%	Nombre d'atomes		%	Nombre d'atomes	g par tonne
Ca.....	12,10	$0,301_7$	Ag..	2,10	$0,0194_6$	
Mg.....	2,70	$0,111_1$	Bi..	0,84	$0,0040_2$	
Fe.....	14,50	$0,259_9$	Sn..	...	...	27
Cu.....	13,03	$0,204_9$	Ni..	...	...	38
Pb.....	2,06	$0,0099_4$	Co..	...	...	4,5
S.....	8,70	$0,271_9$	Mo..	...	...	moins
Sb.....	5,74	$0,0471_2$	W..	...	...	de 20
As.....	0,82	$0,0009_5$	Au..	...	...	65
			Ge..	...	...	4

3. — **Concentré de chalcopyrite.**

Éléments essentiels			Éléments accessoires			
	%	Nombre d'atomes		%	Nombre d'atomes	g. par tonne
Ca.....	15,35	$0,382_8$	Ag..	0,365	0,003380	
Mg	3,50	$0,144_0$	Bi ..	0,100	0,000478	
Fe.....	19,20	$0,344_1$	Sn..	...	...	m. de 10
Cu.....	6,20	$0,0974_5$	Ni ..	...	...	43
Pb.....	0,22	$0,0010_6$	Co..	...	...	7,5
S.....	8 50	$0,265_7$	Mo .			moins
Sb.....	0,73	$0,0059_9$	W..	...	. .	de 20
As.....	0,06	$0,0008_0$	Au..	...	. .	55
			Ge..	...	...	m. de 5

B. — Minerai de boulangérite.

Éléments essentiels			Éléments accessoires			
	%	Nombre d'atomes		%	Nombre d'atomes	g. par tonne
Ca.....	2,65	$0,066_0$	Ag..	0,012	$0,0001_1$	
Mg	1,67	$0,068_7$	Bi ..	0,0052	...	52
Fe.....	1,80	$0,032_1$	Sn..	...	...	m. de 10
Cu.....	0,08	0,0012	Ni ..	...	...	17
Pb.....	40,40	0,1949	Co..	...	...	2
Zn.....	néant		Mo .			moins
S.....	14,27	$0,445_9$	W..	...	...	de 20
Sb.....	18,10	$0,1486_0$	Au..	...	...	m. de 5
As.....	néant		Ge..	...	...	néant

C. — Minerais plombo-zincifères.

1. — Concentré de galène.

Éléments essentiels			Éléments accessoires			
	%	Nombre d'atomes		%	Nombre d'atomes	g. par tonne
Fe.....	2,02	0,0362	Ag..	0,150	0,0013	1.500
Cu.....	0,80	0,0126	Bi..	0,017	0,00008	170
Pb.....	78,74	0,3800	Sn..	...	...	m. de 10
Zn.....	2,10	0,0321	Ni..	...	...	11
S.....	15,64	$0,488_8$	Co..	...	...	0,9
Sb.....	0,05	$0,0004_1$	Mo..	...	...	moins
As.....	néant		W..			de 20
			Au..	...	...	m. de 5
			Ge..	...	...	6

2. — Concentré de blende.

Éléments essentiels			Éléments accessoires			
	%	Nombre d'atomes		%	Nombre d'atomes	g. par tonne
Fe.....	1,22	0,0219	Ag..	0,0256	$0,0002_4$	256
Cu.....	0,52	0,0082	Bi..	...	...	20
Pb.....	6,14	0,0296	Sn..	...	...	m. de 10
Zn.....	37,12	$0,567_1$	Ni..	...	...	21
S.....	20,50	$0,640_6$	Co..	...	...	8,8
Sb.....	0,04	$0,0003_3$	Mo..	...	...	moins
As.....	néant		W..			de 20
			Au..	...	...	m. de 5
			Ge..	...	...	24

3. — **Concentré de chalcopyrite.**

Éléments essentiels			Éléments accessoires			
	%	Nombre d'atomes		%	Nombre d'atomes	g. par tonne
Fe.....	9,86	$0,176_6$	Ag..	0,1314	0,0012	
Cu.....	7,12	$0,112_0$	Bi..	0,010	$0,00007_4$	100
Pb.....	45,27	0,2185	Ni..	...	...	10
S.....	14,69	$0,459_0$	Co .	...	...	0,8
Sb.....	0,05	$0,0004_1$				
As.....	néant					

4. — **Concentré de pyrite**

Éléments essentiels			Éléments accessoires			
	%	Nombre d'atomes		%	Nombre d'atomes	g. par tonne
Fe.....	12,14	$0,217_4$	Ag.	0,1403	0,0013	
Cu.....	1,93	$0,0306_7$	Bi..	0,0145	0,000064	145
Pb.....	52,45	$0,253_1$	Ni .	...	...	42
S.....	19,15	$0,598_4$	Co .	...	...	1,2
Sb.....	0,04	0,00033				
As.....	néant					

5. — **Chalcopyrite pure.**

Éléments accessoires			
	%	Nombre d'atomes	g. par tonne
Ag..	0,2315	$0,0021_4$	
Ni..	...	...	30

Les dosages ont porté sur quelques fragments de chalcopyrite séparés à la pince. Leur masse, inférieure à 1 g., n'a pas permis de doser le colbat et le bismuth par suite de leurs concentrations assurément très faibles.

Répartition des éléments chimiques essentiels dans les constituants minéralogiques.

La répartition des éléments chimiques essentiels parmi les constituants minéralogiques déterminés au cours des examens microscopiques est un problème arithmétique.

Les *constituants minéralogiques* n'ont pas toujours une composition constante. Ils résultent fréquemment du mélange isomorphe de plusieurs *constituants de composition définie.*

La détermination quantitative de ces derniers constituants est possible après analyse chimique, pourvu que eur nombre soit inférieur à celui des éléments chimiques dosés entrant dans leur constitution.

A. — Minerais cuivreux.

Nous avons vu que les constituants minéralogiques essentiels sont :

	Composition	Masse moléculaire
la pyrite.....	FeS^2	119,8
la chalcopyrite.....	$CuFeS^2$	183,4
le cuivre gris	$4\,(Cu\ Ag)^2S\ (Sb\ As\ Bi)^2S^3$	
la boulangérite.....	$Pb^5\ Sb^4\ S^{11}$	1875,2

accompagnés d'une gangue formée :

d'ankérite.....	CO^3CaCO^3MgFe	CO^3Ca	100,1
		CO^3Fe	115,8
		CO^3Mg	84,3
de quartz.....			
et de traces de limonite.	$Fe^2O^3\ H^2\ O.$		

Les équations suivantes permettent de calculer le nombre

de groupements moléculaires de chaque espèce entrant dans 100 g. de minerai :

Nombre d'atomes de Pb = nombre de molécules de boulangérite × 5.

N. d'at. de Sb + n. d'at. de As + n. d'at. de Bi = n. de mol. de cuivre gris × 2 + n. de mol. de boulangérite × 4.

N. d'at. de Cu + n. d'at. de Ag = n. de mol. de cuivre gris × 8 + n. de mol. de chalcopyrite.

N. d'at. de S = n. de mol. de cuivre gris × 7 + n. de mol. de chalcopyrite × 2 + n. de mol. de boulangérite × 11 + n. de mol. de pyrite × 2.

N. d'at. de Ca = n. de mol de CO^3Ca.

N. d'at. de Mg = n. de mol. de CO^3Mg.

N. d'at. de Fe = n. de mol. de pyrite + n. de mol. de chalcopyrite + n. de mol de CO^3Fe dans l'ankérite + n. de mol. de $FeO^3 \times 2$.

1. — **Composition minéralogique du minerai cuivreux brut.**

Les équations précédentes fournissent les résultats suivants :

Boulangérite :

$$\frac{0{,}01269}{5} = 0{,}00254 \text{ molécule, soit } \textit{4,76} \text{ \% du minerai.}$$

Cuivre gris :

$$\frac{0{,}0280_0 + 0{,}0065 + 0{,}0022_5 - 4 \times 0{,}00254}{2} = 0{,}0133_0 \text{ mol.}$$

Nous verrons que l'argent fait quasi intégralement partie du cuivre gris. Il en résulte que ce minéral contient

0,00990 atomes d'argent juxtaposés à 8 × 0,01330 — 0,00990 = 0,0965 atomes de cuivre.

Les rapports caractéristiques de cette coexistence dans le réseau du cuivre gris sont :

$$\frac{\text{n. d'at. d'Ag}}{\text{n. d'at. de Cu}} = \frac{0{,}0099_0}{0{,}0965} = 0{,}102$$

et

$$\frac{\text{masse d'Ag}}{\text{masse de Cu}} = \frac{1{,}07}{6{,}13_7} = 0{,}174.$$

Nous constaterons, d'autre part, que tout le bismuth entre, lui aussi, dans la constitution du cuivre gris. Ainsi, dans 100 g. de ce minéral, les proportions respectives d'antimoine, d'arsenic et de bismuth sont :

	Sb	As	Bi
en atomes.....	$0{,}0178_4$	0,0065	$0{,}0022_5$
en grammes...	$2{,}17_4$	0,49	0,47

ou bien, en comparant tous ces résultats à 100 d'antimoine :

en atomes.....	100	36,4	12,6
en grammes...	100	22,5	21,6

Ce cuivre gris, fortement antimonieux et bismuthifère, doit être classé parmi les *panabases*.

Il intervient finalement dans le minerai brut pour *13,32* %.

Chalcopyrite :

$0{,}105_3 + 0{,}0099_0 - 8 \times 0{,}0133_0 = 0{,}0088_0$ mol., soit *1,61* %.

Pyrite :

$$\frac{0{,}194_1 - 7 \times 0{,}0133_0 - 2 \times 0{,}0088_0 - 11 \times 0{,}00254}{2} = 0{,}0277 \text{ mol.},$$

soit *3,32* %.

Ankérite :

nombre de molécules de CO^3Ca ..... $0{,}359_1$
nombre de molécules de CO^3Mg ..... $0{,}131_7$
nombre de molécules de CO^3Fe ..... $0{,}227_4$

dans l'ankérite.

Le rapport caractéristique liant la teneur en fer à la teneur en magnésium est :

$$\frac{\text{nombre de molécules de } CO^3Fe}{\text{nombre de molécules de } CO^3Mg} = \frac{0{,}227_4}{0{,}131_7} = 1{,}72_6.$$

La masse de cette ankérite dans 100 g. de minerai est : *73,37* %.

L'excès de fer susceptible de constituer de la limonite ou du carbonate de fer est de :

$0{,}269_9 - 0{,}0277 - 0{,}0088 - 0{,}227_4 = 0{,}006_0$ atomes dans 100 g. de minerai.

Résultats généraux concernant la composition minéralogique du minerai cuivreux brut.

Panabase bismuthifère	13,32 %
Boulangérite	4,76 %
Pyrite	3,32 %
Chalcopyrite	1,61 %
Ankérite	73,37 %

Le complément doit être essentiellement attribué au quartz.

2. Composition minéralogique du concentré de cuivre gris.

Au moyen des mêmes équations que pour le minerai brut, on trouve :

Boulangérite :

$$\frac{0{,}099_1}{5} = 0{,}00199 \text{ mol., soit } 3{,}73\,\%.$$

Cuivre gris :

$$\frac{0{,}0471_2 + 0{,}0109_5 + 0{,}0040_2 - 4 \times 0{,}00199}{2} = 0{,}0270_6 \text{ mol.}$$

Dans ce cuivre gris, $0{,}0194_6$ atomes d'argent sont unis à $8 \times 0{,}0270_6 - 0{,}0194_6 = 0{,}197_0$ atomes de cuivre. Les rapports caractéristiques sont :

$$\frac{\text{n. d'at. d'Ag}}{\text{n. d'at. de Cu}} = \frac{0{,}0194_6}{0{,}197_0} = 0{,}098_5 ;$$

$$\frac{\text{masse de l'Ag}}{\text{masse du Cu}} = \frac{2{,}10}{12{,}53} = 0{,}167.$$

On observera que ces rapports sont nettement plus faibles que dans le cuivre gris du minerai brut. Cela implique une répartition non homogène de l'argent dans le cuivre gris.

Le broyage suivi d'une concentration du cuivre gris à la pince a eu pour effet de priver le minéral d'une proportion importante de ses zones périphériques. Les analyses montrent ainsi que l'argent a eu tendance à se concentrer dans les zones externes du minéral.

Les proportions d'antimoine, d'arsenic et de bismuth sont :

	Sb	As	Bi
en atomes...	$0{,}039_1$	$0{,}0109_5$	$0{,}0040_2$
en masses...	4,762	0,82	0,84

ou encore :

	Sb	As	Bi
en atomes...	100	28	$10_{,3}$
en masses...	100	$17_{,2}$	$17_{,6}$

On remarquera que les teneurs en arsenic et en bismuth sont un peu plus faibles que dans l'ensemble du cuivre gris dosé dans le minerai brut. De même qu'en ce qui concernait l'argent on pourra en conclure que l'arsenic et le bismuth se sont concentrés dans les zones périphériques du cuivre gris.

Dans le concentré analysé la panabase intervient pour 27,11 %.

Chalcopyrite :

$0{,}204_9 + 0{,}0194_6 - 8 \times 0{,}0270_6 = 0{,}0078_8$ mol. soit $1{,}14_5$ %.

Pyrite :

$$\frac{0{,}271_9 - 7 \times 0{,}0270_6 - 11 \times 0{,}00199 \quad 2 \quad 0{,}0078_8}{2} = 0{,}0224_1 \text{ mol.,}$$

soit $2{,}68$ %.

Ankérite :

nombre de molécules de CO^3Ca	$0{,}301_7$
nombre de molécules de CO^3Mg	$0{,}111_1$
nombre de molécules de CO^3Fe dans l'ankérite	$0{,}190_6$

Le rapport caractérisant la teneur en fer de cette ankérite est :

$$\frac{\text{nombre de molécules de } CO^3Fe}{\text{nombre de molécules de } CO^3Mg} = \frac{0{,}190_6}{0{,}111_1} \quad 1{,}71_6.$$

La masse de cette ankérite dans le concentré étudié est de 61,63 %.

L'excès de fer par rapport aux sulfures et à l'ankérite est relativement important et correspond à :

$0{,}259_9 - 0{,}0078_8 - 0{,}0224_1 - 0{,}190_6 = 0{,}039_1$ atome dans 100 g. de minerai.

Résultats généraux concernant la composition minéralogique du concentré de cuivre gris.

Panabase bismuthifère.....	27,11 %
Boulangérite.....	3,73 %
Pyrite.....	2,68 %
Chalcopyrite.....	$1,44_5$ %
Ankérite.....	61,63 %

Le complément comprend essentiellement le quartz et les traces d'oxyde de fer.

3. — **Composition minéralogique du concentré de chalcopyrite.**

Les équations déjà utilisées donnent :

Boulangérite :

$$\frac{0,0010_6}{5} = 0,0002_1 \text{ molécule, soit } 0,39_3\ \%$$

Cuivre gris :

$$\frac{0,0059_9 - 0,0008_0 + 0,00047_8 - 4 \times 0,0002_1}{2} = 0,00321 \text{ mol.}$$

Ce minéral intervient dans le concentré de chalcopyrite pour *3,37* %.

Chalcopyrite :

$0,0974_5 + 0,00338 - 8 \times 0,00321 = 0,0751_5$ mol., soit *13,78* %.

Pyrite :

$$\frac{0,265_7 - 7 \times 0,00321 - 2 \times 0,0751_5 - 11 \times 0,00021}{2} = 0,0453 \text{ mol.},$$

soit *5,427* %.

Ankérite :

Nombre d'atomes de fer non combiné dans les sulfures :

$$0{,}3441 - 0{,}0751_5 - 0{,}0453 = 0{,}223_6$$

Nombre de molécules de CO^3Ca	$0{,}382_8$
Nombre de molécules de CO^3Mg.....	$0{,}144_0$
Différence.....	$0{,}238_8$

On remarquera que cette différence est supérieure au nombre d'atomes de fer susceptibles d'entrer dans l'ankérite. En admettant que tout le fer non sulfuré soit à l'état de carbonate le rapport caractéristique de l'ankérite serait :

$$\frac{\text{nombre de molécules de } CO^3Fe}{\text{nombre de molécules de } CO^3Mg} = \frac{0{,}223_6}{0{,}144_0} = 1{,}55.$$

Il est beaucoup plus petit que dans l'ankérite moyenne du minerai. Il est légitime d'en déduire que la chalcopyrite, formée postérieurement à l'ankérite, et substituée à elle, a emprunté au carbonate une partie de son fer.

Il existe du carbonate de calcium en excès.

Dans 100 g. de concentré étudié, les carbonates se répartissent approximativement de la façon suivante :

CO^3Ca.....	$38{,}3_1$ %	
CO^3Mg	$12{,}1_3$ %	Total : $73{,}3_3$ %.
CO^3Fe.....	$25{,}8_9$ %	

Résultats généraux concernant la composition minéralogique du concentré de chalcopyrite.

Panabase bismuthifère.....	3,37 %
Boulangérite.....	$0{,}39_3$ %
Pyrite.....	$5{,}42_7$ %
Chalcopyrite.....	13,78 %
Carbonate ankéritique.....	$76{,}3_3$ %

Le complément comprend le quartz et des traces d'oxyde de fer.

B. — Minerai de boulangérite massive.

Les constituants minéralogiques sont :

	Composition	Masse moléculaire
la boulangérite.....	$Pb^5Sb^4S^{11}$	1875,2
la galène.....	PbS	239,2
la bournonite.....	$2\,PbS\,Cu^2S\,Sb^2S^3$	973
la pyrite.....	FeS^2	119,8
la dolomie.....	$CO^3Ca\,CO^3Mg$	

Les concentrations correspondantes découlent des équations suivantes :

Nombre d'atomes de Cu = nombre de molécules de bournonite × 2.

Nombre d'atomes de Sb = nombre de molécules de bournonite × 2 + n. de boulangérite × 4.

Nombre d'atomes de Pb = n. de mol. de bournonite × 2 + n. de mol. de boulangérite × 5 + n. de mol. de galène.

Nombre d'atomes de S = n. de mol. de bournonite × 6 + n. de mol. de boulangérite × 11 + n. de mol. de galène + n. de mol. de pyrite × 2.

Nombre d'atomes de Ca = n. de mol. de dolomie.

Composition minéralogique du minerai de boulangérite massive.

Bournonite :

$$\frac{0{,}0012}{2} = 0{,}0006 \text{ mol., soit } \textit{0,584} \%.$$

Boulangérite :

$$\frac{0{,}1486_0 - 2 \times 0{,}0006}{4} = 0{,}0368_5 \text{ mol., soit } \textit{69,10} \%.$$

Galène :

$0{,}1949 - 2 \times 0{,}0006 - 5 \times 0{,}0368_5 = 0{,}0094_5$ mol., soit *2,26* %.

Pyrite :

$$\frac{0{,}445_9 - 6 \times 0{,}0006 - 11 \times 0{,}0368_5 - 0{,}0094_5}{2} = 0{,}0137 \text{ mol.},$$

soit *1,64* %.

Le fer n'entrant pas dans les sulfures correspond à : $0{,}0321 - 0{,}0137 = 0{,}0184$ atomes ou encore à $0{,}0184$ molécules de sidérose CO^3Fe libre. La masse de ce minéral est de 2,131 %.

Nombre de molécules de CO^3Ca : $0{,}066_6$, soit *6,60* %.
Nombre de molécules de CO^3Mg : $0{,}068_7$, soit *5,79* %.

Résultats généraux concernant la composition minéralogique du minerai de boulangérite massive.

Bournonite	0,584 %
Boulangérite	69,10 %
Galène	2,26 %
Pyrite	1,64 %

Dolomie et sidérose :

CO^3Ca	6,60 %
CO^3Mg	5,79 %
CO^3Fe	2,13 %

L'excédent est formé par du quartz et surtout par des fragments de schiste encaissant.

C. — Minerais plombo-zincifères.

Les constituants minéralogiques décelés par l'examen microscopique sont :

	Composition	Masse moléculaire
la galène.....	PbS	239,2
le cuivre gris.....	$4(Cu\ Ag)^2S\ (Sb\ As\ Bi)^2S^3$	
la blende.....	ZnS	97,4
la chalcopyrite....	$CuFeS^2$	183,4
la pyrite.....	FeS^2	119,8

Nous n'étudierons pas la gangue qui est complexe, quartz, calcaire, séricite provenant du schiste encaissant.

Les équations suivantes permettent de calculer la composition minéralogique des divers concentrés :

Nombre d'atomes de Sb + nombre d'atomes de As + nombre d'atomes de Bi = nombre de molécules de cuivre gris × 2.

Nombre d'atomes de Pb = nombre de molécules de galène.

Nombre d'atomes de Cu + nombre d'atomes d'Ag = nombre de molécules de chalcopyrite + nombre de molécules de cuivre gris × 8.

Nombre d'atomes de Zn = nombre de molécules de blende.

Nombre d'atomes de S = nombre de molécules de cuivre gris × 7 + nombre de molécules de galène + nombre de molécules de chalcopyrite × 2 + nombre de molécules de blende + nombre de molécules de pyrite × 2.

1. — **Composition minéralogique du concentré de galène.**

Cuivre gris :

$$\frac{0{,}0004_1 + 0{,}00008}{2} = 0{,}00025 \text{ mol., soit } \mathit{0{,}24}\,\%.$$

Galène :

0,3800 mol., soit *90,89* %.

Chalcopyrite :

$0{,}0126 - 0{,}0013 - 8 \times 0{,}00025 = 0{,}0119$ mol., soit *2,18* %.

Blende :

0,0321 mol., soit *3,12* %.

Pyrite :

$$\frac{0{,}488_8 - 7 \times 0{,}00025 - 0{,}3800 - 2 \times 0{,}0119 - 0{,}0321}{2} = 0{,}0251 \text{ mol.,}$$

soit *3,00* %.

2. — **Composition minéralogique du concentré de blende.**

Cuivre gris :

$$\frac{0{,}0003_3}{2} = 0{,}00016 \text{ mol., soit } \mathit{0{,}156}\,\%.$$

Galène :

$0{,}0296_1$ mol., soit *7,02* %.

Chalcopyrite :

$0{,}0082 - 0{,}00024 - 8 \times 0{,}0001_6 = 0{,}00716$ mol., soit *1,31* %.

Blende :

$0{,}567_1$ mol., soit *55,23* %.

Pyrite :

$$\frac{0{,}640_6 - 7 \times 0{,}00016 - 0{,}0296_1 - 2 \times 0{,}0071 - 0{,}567_1}{2} = 0{,}0142 \text{ mol.},$$

soit *1,70* %.

3. Composition minéralogique du concentré de chalcopyrite.

Cuivre gris :

$$\frac{0{,}0004_1 + 0{,}00004_4}{2} = 0{,}000227 \text{ mol., soit } \textit{0,22} \%.$$

Galène :

$0{,}2185$ mol., soit *52,26* %.

Chalcopyrite :

$0{,}1120 - 0{,}0012 - 8 \times 0{,}000227 = 0{,}1114$ mol., soit 20,43 %.

Pyrite :

$$\frac{0{,}4590 - 7 \times 0{,}000227 - 0{,}2185 - 2 \times 0{,}1114}{2} \quad 0{,}0081 \text{ mol.},$$

soit *0,97* %.

4. — Composition minéralogique du concentré de pyrite.

Cuivre gris :

$$\frac{0{,}00033 + 0{,}000064}{2} = 0{,}000197 \text{ mol., soit } \textit{0,19} \%.$$

Galène :

$0{,}253_1$ mol., soit *60,54* %.

Chalcopyrite :

$0{,}03067 + 0{,}0013 - 8 \times 0{,}000197 = 0{,}0304$ mol., soit 5,57 %.

Pyrite :

$$\frac{0{,}5984 - 7 \times 0{,}000197 - 0{,}253_1 - 2 \times 0{,}0304}{2} = 0{,}1415 \text{ mol.},$$

soit *16,95* %.

Remarque : Dans les minerais plombo-zincifères, le cuivre gris lié à la galène n'y est pas réparti de façon homogène, à l'échelle d'un échantillonnage portant sur quelques grammes :

	$\frac{\text{Cuivre gris}}{\text{galène}}$
Concentré de galène.....	$\frac{0{,}24}{90{,}89} = 0{,}0027.$
Concentré de blende.....	$\frac{0{,}156}{7.02} = 0{,}022.$
Concentré de chalcopyrite.	$\frac{0{,}22}{52{,}26} = 0{,}0042.$
Concentré de pyrite.....	$\frac{0{,}19}{60{,}54} = 0{,}0031.$

Le cuivre gris paraît être concentré au voisinage de la blende.

Répartition dans les minéraux essentiels des éléments chimiques accessoires.

Nous avons représenté graphiquement l'ensemble des résultats fournis par l'analyse chimique et l'analyse minéralogique des minerais de Lastours (fig. 35).

Les compositions des divers échantillons analysés sont représentées sur des lignes verticales régulièrement espacées. Sur chaque verticale, à chaque constituant minéralogique et à chaque élément chimique, on fait correspondre un

point dont l'ordonnée est proportionnelle à sa concentration dans un échantillon déterminé.

Nous avons réuni par des droites les points successifs représentant un même constituant minéralogique ou un même élément chimique. On peut, ainsi, dans une première vue d'ensemble, comparer les variations des divers éléments à celles des constituants minéralogiques susceptibles de leur servir de support dans un minerai complexe et dans ses divers concentrés.

1° Molybdène et tungstène.

L'absence générale de molybdène et de tungstène confirme l'éloignement de la phase pneumatolytique de tout l'ensemble filonien de Lastours.

2° Germanium.

a) Les graphiques montrent que dans les minerais cuivreux, le germanium est en dehors des minéraux essentiels. Les variations de sa concentration sont en discordance simultanée avec celles de tous ces minéraux. Sa concentration diminue, par contre, régulièrement avec la proportion de silice. Il est probable que le quartz sert de support au germanium, d'ailleurs très apparenté chimiquement au silicium.

b) Dans les minerais zincifères le germanium subit des accroissements manifestement liés à ceux de la blende.

Les rapports des concentrations du germanium (en g. par tonne) à celles de la blende (en g. par 100 g. de minerai) ont les valeurs suivantes :

$$\frac{6}{3,12} = 1,9,$$

$$\frac{24}{55,3} = 0,43.$$

Cette différence importante montre que le germanium n'est pas homogènement réparti dans le réseau des blendes et se concentre dans leur périphérie,

3° Étain.

Nous n'avons trouvé l'étain en quantités appréciables que dans les minerais cuivreux, c'est-à-dire dans la zone la plus froide du dépôt hydrothermal.

Dans les minerais où il a pu être dosé les rapports de ses concentrations (en g. par tonne) aux concentrations du cuivre gris (en g. dans 100 g. de minerai) sont :

$$\text{minerai brut} = \frac{\text{Sn}}{\text{cuivre gris}} = \frac{16}{13,32} = 1,2.$$

$$\text{concentré de cuivre gris} = \frac{\text{Sn}}{\text{cuivre gris}} = \frac{27}{27,1} = 1,0.$$

La teneur plus faible en étain du cuivre gris concentré mécaniquement peut indiquer que l'étain s'est déposé dans la périphérie du cuivre gris.

Au point de vue pratique, la concentration en étain est négligeable. Elle correspond à un entraînement de ce métal par des fumerolles très volatiles suivant un processus connu.

4° Nickel et cobalt.

Le nickel et le cobalt subissent, dans tous les minerais étudiés, des variations qui ont le même sens. Cependant leurs concentrations ne sont pas dans un rapport constant :

		Ni	Co	Rapport Ni/Co
Minerais cuivreux	Minerai brut.....	31 g.	3,5 g.	$8,8_6$
	Conc. de cuivre gris..	38 —	4,5 —	$8,4_5$
	Conc. de chalcopyrite.	43 —	7,5 —	$5,7_3$
Concentré de boulangérite.....		17 —	2 —	8,5
Minerais plombo-zincifères	Concentré de galène..	11 —	0,9 —	12,2
	Concentré de blende..	21 —	8,8 —	$2,3_8$
	Conc. de chalcopyrite.	10 —	0,8 —	12,5
	Conc. de pyrite.....	42 —	1,2 —	35

Le cobalt a une importance relative beaucoup plus grande dans les minerais zincifères que dans les minerais cuivreux ou plombeux.

Minerais cuivreux.

a) Appelons Cu, Bo, P et Ch les teneurs respectives en *nickel* du cuivre gris, de la boulangérite, de la pyrite et de la chalcopyrite évaluées en grammes par tonne.

Les analyses de boulangérite ont montré que ce minéral est très peu nickélifère : $\text{Bo} < \frac{1700}{69,1}$ (24 g. par tonne). Il en résulte que les analyses des minerais cuivreux fournissent les équations suivantes :

$$13,32\ \text{Cu} + 3,32\ \text{P} + 1,61\ \text{Ch} = 3.100$$
$$28,11\ \text{Cu} + 2,68\ \text{P} + 1,445\ \text{Ch} = 3.800$$
$$3,37\ \text{Cu} + 5,427\ \text{P} + 13,78\ \text{Ch} = 4.300$$

d'où nous déduisons :

Teneurs en nickel	Pyrite.....	P = 595 g. par tonne.
	Cuivre gris....	Cu = 79 g. par tonne.
	Chalcopyrite...	Ch = 50 g. par tonne.

b) De même, les équations suivantes permettent de calculer, pour les différents constituants minéralogiques, les

teneurs respectives en cobalt que nous désignerons par P′, Cu′ et Ch′ :

$$13{,}32\ Cu' + 3{,}32\ P' + 1{,}61\ Ch' = 350$$
$$27{,}11\ Cu' - 2{,}68\ P' + 1{,}445\ Ch' = 450$$
$$3{,}37\ Cu' + 5{,}427\ P' + 13{,}78\ Ch' = 750$$

on trouve :

Teneurs en cobalt	Pyrite.....	P′	= 32 g. par tonne.
	Cuivre gris....	Cu′	= 10 g. par tonne.
	Chalcopyrite...	Ch′	= 27 g. par tonne.

Minerais plombo-zincifères.

a) Les graphiques montrent que le nickel est essentiellement porté par la blende dans le concentré de blende et par la pyrite dans le concentré pyriteux.

Soient Cu, G, Ch, Bl et P les teneurs respectives en *nickel* du cuivre gris, de la galène, de la chalcopyrite, de la blende et de la pyrite exprimées en grammes par tonne. Les analyses des différents concentrés nous fournissent les équations suivantes :

$$0{,}24\ Cu + 90{,}89\ G + 2{,}18\ Ch + 3{,}12\ Bl + 3\ P = 1.100$$
$$0{,}156\ Cu + 7{,}02\ G + 1{,}31\ Ch + 55{,}23\ Bl + 1{,}70\ P = 2.100$$
$$0{,}22\ Cu + 52{,}26\ G + 20{,}43\ Ch + 0{,}97\ P = 1.000$$
$$0{,}19\ Cu + 60{,}54\ G + 5{,}37\ Ch + 16{,}95\ P = 4.200$$
$$100\ Ch = 3.000$$

On en déduit :

Teneurs en nickel	Pyrite.....	P	= 227	g. par tonne.
	Cuivre gris..	Cu	= 198	—
	Blende.....	Bl	= 28	—
	Chalcopyrite.	Ch	= 30	—
	Galène.....	G	= 2,4	—

b) Les graphiques montrent que le cobalt n'a une véritable importance que dans le concentré de blende.

En remplaçant les concentrations en nickel par les concentrations en cobalt, dans les deux premières équations du système précédent on trouve que la teneur de la blende en cobalt est comprise entre $\frac{880}{55,23}$ et $\frac{820}{53,15}$ g. par tonne, d'où :

$$15,4 \text{ g. par tonne} < Bl' < 15,9 \text{ g. par tonne.}$$

Ce résultat montre, avec la première équation, que la teneur G′ de la galène en cobalt est inférieure à $\frac{42}{90,89}$ g. par tonne, d'où :

$$G' < 0,46 \text{ g. par tonne.}$$

Il n'existe pratiquement pas de cobalt dans la galène.

Le minéral nickélifère est essentiellement la pyrite. Le cuivre gris l'est à un degré moindre. Enfin, la chalcopyrite et la blende le sont faiblement. La galène ne l'est pratiquement pas.

On remarquera que la pyrite, au cours de sa recristallisation dans les venues de blende et de galène, semble avoir perdu une partie de son nickel que l'on a dosé dans les cristaux intacts du minerai cuivreux. Il est probable qu'une partie importante du nickel de ce minerai provient des premiers dépôts ferrifères.

Par contre, le cobalt semble être lié, pour sa quasi-totalité, à la blende.

5° Or.

L'or est pratiquement localisé dans les minerais cuivreux. Le graphique montre que ses variations sont de même sens que celles du cuivre gris sans présenter de proportionna-

lité avec elles. Cela implique que l'or est essentiellement lié au cuivre gris, mais aussi à d'autres supports minéralogiques.

En procédant comme pour le nickel et le cobalt, nous pouvons calculer les teneurs respectives Cu, P, Ch, du cuivre gris, de la pyrite et de la chalcopyrite (en g. par tonne) à partir des équations suivantes :

$$13{,}32\ Cu + 3{,}32\ P + 1{,}61\ Ch = 3.600$$
$$27{,}11\ Cu + 2{,}68\ P - 1{,}445\ Ch = 6.500$$
$$3{,}37\ Cu + 5{,}427\ P \times 13{,}78\ Ch = 5.500$$

D'où :

Teneurs en or	Pyrite.....	P	= 29 g.	par tonne.
	Cuivre gris....	Cu	= 216	—
	Chalcopyrite...	Ch	= 390	—

Ainsi l'or se répartit dans les trois minéraux sulfurés essentiels, pyrite, chalcopyrite et cuivre gris et se concentre plus particulièrement dans la chalcopyrite et le cuivre gris. Il semble donc que l'or ait participé à toutes les phases de la formation du minerai complexe en donnant lieu à des concentrations particulièrement élevées dans les minéraux cuivreux.

6° Argent.

Ainsi que nous l'avons vu, l'argent atteint, dans les minerais cuivreux, des concentrations qui le rendent intermédiaire entre les éléments principaux et les éléments accessoires.

Les graphiques montrent immédiatement qu'il est essentiellement lié au cuivre gris dans les minerais cuivreux et à la galène dans les minerais plombo-zincifères.

Minerais cuivreux.

Considérons les trois analyses minéralogiques :

du tout venant,
du concentré de cuivre gris,
et du concentré de chalcopyrite,

et appelons respectivement Cu, Bo, P et Ch les teneurs en argent du cuivre gris, de la boulangérite, de la pyrite et de la chalcopyrite (en kg. par tonne).

Nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} 13{,}32\ Cu + 4{,}76\ Bo + 3{,}32\ P + 1{,}61\ Ch &= 1.070 \\ 27{,}11\ Cu + 3{,}73\ Bo + 2{,}68\ P + 1{,}445\ Ch &= 2.100 \\ 3{,}37\ Cu + 0{,}39\ Bo + 5{,}427\ P + 13{,}78\ Ch &= 365 \end{aligned}$$

Un dosage direct d'argent portant sur de la boulangérite, triée à la pince, a montré que Bo était inférieur à 0,09.

Ceci nous permet de négliger les termes en Bo dans les équations précédentes, l'erreur ainsi introduite étant inférieure à 1/1.000 :

$$\begin{aligned} 13{,}32\ Cu + 3{,}32\ P + 1{,}61\ Ch &= 1.070 \\ 27{,}11\ Cu + 2{,}68\ P + 1{,}445\ Ch &= 2.100 \\ 3{,}37\ Cu + 5{,}427\ P + 13{,}78\ Ch &= 365 \end{aligned}$$

On trouve ainsi :

Teneurs en argent	Pyrite.....	P =	18	kg. par tonne.
	Cuivre gris..	Cu =	75,5	—
	Chalcopyrite.	Ch =	2,5	—

On voit que P et Ch ainsi que les proportions de pyrite et de chalcopyrite dans les minerais cuivreux sont assez faibles pour justifier l'hypothèse déjà faite qui plaçait la plus grande partie de l'argent à l'intérieur des cuivres gris.

Minerais plombo-zincifères.

Le graphique montre que l'argent suit, dans le minerai, des variations analogues à celles de la galène (par ailleurs liée au cuivre gris).

Si on appelle respectivement Cu, G, Ch, Bl et P les teneurs en argent (en kg. par tonne) du cuivre gris, de la galène, de la chalcopyrite, de la blende et de la pyrite, les analyses minéralogiques donnent :

0,24	Cu +	90,89	G +	2,18	Ch +	3,12	Bl + 3	P = 150
0,156	Cu +	7,02	G +	1,31	Ch +	55,23	Bl + 1,70	P = 25,6
0,22	Cu +	52,26	G +	20,43	Ch +		0,97	P = 131,4
0,19	Cu +	60,54	G +	5,57	Ch +		16,95	P = 140,3
				100	Ch +			= 231,5

On trouve :

Teneurs en argent	Galène.....	G =	1,44	kg. par tonne.
	Cuivre gris....	Cu =	31,5	—
	Pyrite.....	P =	2	—
	Blende.....	Bl =	0,13	—
	Chalcopyrite...	Ch =	2,315	—

L'argent se disperse donc dans tous les minéraux essentiels sauf la blende qui en est pratiquement dépourvue. Le cuivre gris est, de beaucoup, le support le plus riche. La pyrite, la chalcopyrite, et enfin, la galène viennent ensuite.

On remarquera que le cuivre gris remanié par des venues sulfurées ultérieures contient moins d'argent dans les minéraux plombo-zincifères que dans les minerais cuivreux.

La chalcopyrite, au contraire, possède une teneur du même ordre.

Enfin la galène, par son abondance dans le minerai, et malgré une concentration particulière plus faible, porte la plus grande partie de l'argent.

7° Bismuth.

Comme l'argent par ses concentrations dans les minerais cuivreux, le bismuth s'y classe entre les éléments chimiques principaux et les éléments accessoires. Il est nettement moins concentré dans les minerais plombo-zincifères.

Minerais cuivreux.

Les graphiques montrent que le bismuth est intimement lié au cuivre gris.

Les analyses des divers concentrés donnent les résultats suivants :

Teneurs du cuivre gris en bismuth :

Dans le minerai tout venant :

$$\frac{0,47}{13,32} \cdot 10^3 = 35 \text{ kg. par tonne.}$$

Dans le concentré de cuivre gris :

$$\frac{0,84}{27,1} \cdot 10^3 = 31 \text{ kg. par tonne.}$$

Dans le concentré de chalcopyrite :

$$\frac{0,10}{3,37} \cdot 10^3 = 29,70 \text{ kg. par tonne.}$$

Minerais plombo-zincifères.

Le graphique montre que le bismuth est lié à la galène ou à un minéral accompagnant intimement cette dernière. La présence de petites quantités de cuivre gris observé à l'intérieur de la galène justifie ce point de vue.

Une analyse qualitative de chalcopyrite triée à la pince n'a pas révélé la présence de bismuth. Nous pouvons donc négliger les termes en Ch dans les équations relatives aux divers concentrés, ce qui donne :

0,24 Cu	+	90,89 G	+	3,12 Bl	+	3	P	= 17.000
0,156 Cu	+	7,02 G	+	55,23 Bl	+	1,70	P	= 2.000
0,22 Cu	+	52,26 G	+			0,97	P	= 10.000
0,19 Cu	+	60,54 G	+			16,95	P	= 14.000

d'où l'on déduit :

Teneurs en bismuth	Pyrite.....	P = 0,175 kg.	par tonne.
	Cuivre gris.	Cu = 4,280	—
	Galène.....	G = 0,170	—
	Blende.....	néant	

On voit que le cuivre gris est encore le meilleur support du bismuth ; cependant, les cuivres gris contenus dans les minerais plombo-zincifères sont beaucoup moins riches que ceux des minerais cuivreux.

La galène qui contient les cuivres gris et qui est, elle-même, légèrement bismuthifère, porte, en pratique, la plus grande partie du bismuth.

CONCLUSIONS DÉCOULANT DE L'ANALYSE MINÉRALOGIQUE DES MINERAIS DE LASTOURS

Les examens microscopiques ont montré que le minerai complexe de Lastours résulte d'une succession de montées hydrothermales, à température peu élevée et faible profondeur qui ont formé deux types essentiels d'agrégats :

a) minerais fortement cuivreux à gangue ankéritique résultant de dépôts successifs de pyrite, chalcopyrite, cuivre gris et boulangérite ;

b) minerais plombo-zincifères très diffus dans le schiste sériciteux et correspondant aux cristallisations successives de pyrite, blende, chalcopyrite et cuivre gris, galène.

Il est probable que ces minerais se sont formés au hasard

des fractures ouvertes aux diverses solutions minéralisantes au moment de leur ascension. Cela explique les variations de leur composition.

D'une manière générale, les minéraux sulfurés et antimoniés ainsi que le quartz, se sont fixés par métasomatose des ankérites.

L'analyse chimique des éléments essentiels a permis de déterminer la composition minéralogique quantitative de chacun de ces minerais ; le nombre d'éléments chimiques essentiels se prêtant à des dosages pondéraux précis était, en effet, supérieur au nombre de constituants minéralogiques définis. Des indications sur les constituants à composition chimique variable ont pû être ainsi obtenues.

Le cuivre gris est une panabase bismuthifère dans laquelle les concentrations en arsenic, en bismuth et en argent croissent du milieu des cristaux vers leur périphérie.

Les ankérites sont du type normal. Le rapport du nombre de molécules de CO^3Fe au nombre de molécules de CO^3Mg est égal à 1,72. Elles ont subi une diminution très nette de leur teneur en fer au voisinage des dépôts de chalcopyrite.

En ce qui concerne la boulangérite les trois analyses minéralogiques d'échantillons cuivreux donnent les rapports suivants :

$$\frac{\text{Boulangérite}}{\text{cuivre gris}}$$

Minerai brut ..... $\frac{4,76}{13,32} = 0,36$

Concentré de cuivre gris.. $\frac{3,73}{27,11} = 0,13_8$

Concentré de chalcopyrite. $\frac{0,39_3}{3,37} = 0,11^7$

Or la concentration par triage à la pince a essentiellement négligé les fragments de l'auréole du cuivre gris dans le

concentré correspondant. De même, les particules de chalcopyrite, généralement enveloppées par le cuivre gris, ont surtout entraîné des éléments internes de ce minéral. L'abaissement relatif très net de la proportion de boulangérite dans les deux concentrés confirme ainsi, de façon remarquable, la disposition périphérique de la boulangérite par rapport au cuivre gris, déjà mise en évidence par les examens microscopiques (photog. 8).

La comparaison des analyses des éléments chimiques dispersés dans les minerais à leur composition minéralogique a pu prendre un aspect quantitatif parce que chaque type de minerai a été soumis à un fractionnement permettant de réaliser autant d'analyses minéralogiques qu'existaient de supports possibles de l'élément étudié.

Une vue d'ensemble, basé sur la représentation graphique des analyses, a immédiatement donné les résultats qualitatifs suivants :

Supports minéralogiques apparents.

	Minerai cuivreux	Minerai plombo-zincifère
Germanium	Quartz	Blende
Étain	Cuivre gris	
Nickel	Pyrite, Cuivre gris et chalcopyrite	Pyrite, chalcopyrite et blende
Cobalt	»	Blende
Or	Cuivre gris et, probablement chalcopyrite	
Argent	Cuivre gris	Galène
Bismuth	Cuivre gris	Galène

Pour la plupart de ces éléments, nous avons pu calculer leurs concentrations dans les supports minéralogiques correspondants et obtenir les données numériques suivantes :

	MINERAI CUIVREUX		MINERAI PLOMBO-ZINCIFÈRE	
	SUPPORTS	CONCENTRATIONS	SUPPORTS	CONCENTRATIONS
Nickel	Pyrite	595 g./tonne	Pyrite	227 g./tonne
	Cuivre gris	79 —	Cuivre gris	198 —
	Chalcopyrite	50 —	Chalcopyrite	30 —
			Blende	28 —
Cobalt	Pyrite	52 g./tonne	Blende	15,4<Bl'<15,9 g./tonne.
	Chalcopyrite	27 —		
	Cuivre gris	10 —		
Or	Chalcopyrite	390 g. tonne		
	Cuivre gris	216 —		
	Pyrite	29 —		
Argent	Cuivre gris	75,5 kg. tonne	Cuivre gris	31,5 kg./tonne
	Pyrite	18 —	Chalcopyrite	2,315 —
	Chalcopyrite	2,5 —	Pyrite	2 —
			Galène	1,44 —
	Cuivre gris	35 kg. tonne	Cuivre gris	4,280 —
			Pyrite	0,175 —
			Galène	0,170 —

CONCLUSIONS

Dans ce travail, nous avons voulu mettre en évidence l'intérêt immense que Minéralogistes et Mineurs peuvent trouver à coordonner l'analyse minéralogique qualitative et l'analyse chimique.

Nous avons établi, pour divers éléments chimiques, des procédés d'analyses assez rapides, assez simples et assez sensibles pour permettre une multiplication des prises d'essai réduites. Nous avons montré que la colorimétrie est particulièrement adaptée à ce genre de déterminations sous réserve d'une étude méticuleuse des réactions utilisées et de leur stabilité.

Nos mises au point ont porté sur les éléments dispersés les plus importants des gîtes hydrothermaux cuivreux et plombo-zincifères. Nous les avons appliquées à l'analyse minéralogique d'un minerai complexe provenant de Lastours (Aude). Après l'analyse minéralogique des constituants essentiels, et le dosage des éléments chimiques dispersés, un procédé graphique très simple nous a indiqué les supports essentiels du germanium, de l'étain, du nickel, du cobalt, de l'or, de l'argent et du bismuth. Les analyses de concentrés ont permis, ensuite, de déterminer la répartition quantitative de chacun des éléments dispersés parmi les divers supports.

Les conditions de réalisation des concentrés ont, dans certains cas, mis en évidence le manque d'homogénéité de divers constituants minéralogiques et ont indiqué le sens des variations de concentrations en éléments chimiques divers depuis le centre des cristaux jusqu'à la périphérie.

Sans doute, les examens microscopiques et l'analyse chimique exigent-ils un effort méticuleux et une assez longue préparation. Mais les résultats accessibles justifient amplement, à notre avis, des travaux systématiques dont la répercussion serait très grande à la fois sur nos connaissances géochimiques et sur l'orientation judicieuse des traitements industriels.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Aliamet. — Note sur un nouveau réactif des sels de cuivre. *Bull. Soc. Chim. France*, t. 47, p. 754 (1887).

(2) I. P. Alimarin et B. N. Ivanov-Emin. — Kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Germanium. *Mikrochemie*, t. 21, p. 1-10 (1936).

(3) F. W. Atack. — An improved method for the detection of cobalt by means of α nitroso β naphtol. *J. C. S. I.*, t. 34, p. 641 (1915).

(4) J. Bardet et A. Tchakirian. — Préparation et propriétés de quelques sels germaneux. *C. R. Acad. Sciences*, t. 186, p. 637 (1928).

(5) R. Belcher. — Microchemical analysis and its applications. *Chemistry and Industry*, p. 605-610 (16 août 1941).

(6) L. Bertiaux. — Dosages par colorimétrie de très petites quantités d'éléments. *Ann. Ch., Anal.*, t. 27, p. 212 (nov. 1945).

(7) L. Bertiaux. — *Id.*, t. 27, p. 215 (nov. 1945).

(8) F. W. Box. — Rhodamine B as a substituent for cinchonine in tungsten determination. *Analyst*, t. 69, p. 272 (1944).

(9) A. Braly. — Détermination et étude des minerais. (E. Veneziani, éd.), Paris, 1927.

(10) R. Breckpot et A. Mevis. — *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, série B, t. 54, p. 99 (1934).

(11) R. Breckpot. — *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, série B, t. 55, p. 160 (1935).

(12) R. Breckpot. — *Id.*, série B, t. 55, p. 165 (1935).

(13) R. Breckpot. — Dosage spectrographique de traces de bismuth.

arsenic, antimoine, étain et plomb dans le cuivre électrolytique. *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, t. 55, p. 173 (1935).

(14) R. Breckpot. — Dosage spectrographique de traces de bismuth, arsenic, antimoine, étain et plomb dans le cuivre électrolytique. *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, t. 55, p. 184-187 (1935).

(15) R. Breckpot et W. Korber. — Étu les d'analyse spectrale quantitative — L'analyse spectrale du zinc. *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, t. 56, p. 384 (1936).

(16) *Id.*, t. 56, p. 399 (1936).

(17) O. Brunck. — Eine neue Methode zur Bestimmung des Nickels. *Z. Angew. Chem.*, t. 20, p. 834 (1907).

(18) T. Callan et J. A. R. Henderson. — A new reagent for the colorimetric determination of minute amounts of copper. *Analyst*, t. 54, p. 650 (1929).

(19) Caron et Raquet. — Analyse chimique quantitative. (Vuibert, éd.), Paris, 1934, p. 174.

(20) T. M. Chatard. — Dosage de l'acide molybdique. *Bull. Soc. Ch.*, t. 16, p. 91 (1871).

(21) P. Chatelain. — Sur la précision atteinte dans le dosage de l'or des minerais aurifères. *Bull. Soc. Fr. Min.*, t. 63, p. 85 (1940).

(22) G. Charlot. — Nouvelle méthode d'analyse qualitative. (Masson, éd.), Paris, 1942.

(23) *Id.*, p. 154.

(24) R. E. D. Clark. — The colorimetric determination of tin by means of toluene 3-4 dithiol. *Analyst*, t. 62, p. 661 (1937).

(25) A. Classen et A. Reis. — Electrolytische Bestimmung und Trennungen. *Ber. Deutsch. Ch. Ges.*, t. 14, p. 1622 (1881).

(26) S. A. Coase. — Méthode pour déceler de petites quantités de germanium en présence d'arsenic. *Chimie et Industrie*, t. 33, p. 1083 (1935).

(27) R. Delaby et J.-A. Gautier. — Analyse qualitative minérale à l'aide des stilliréactions. (Masson, éd.), Paris, 1940.

(28) *Id.*, p. 58.

(29) R. Delaby et J. Loze. — *Bull. Soc. Ch. France*, p. 146 (1945).

(30) G. Deniges. — *Précis de chimie analytique*. Maloine, édit.), t. 2, p. 170 (1931).

(31) G. Deniges. — *Précis de chimie analytique*, t. 1 (1931).

(32) L. M. Dennis et J. Papish. — Herstellung aus Germanium. haltigen Zinkoxyd nichtvorkommen im Samarskit. *Z. Anorg. Chem.*, t. 120, p. 1 (1921).

(33) L. M. Dennis et J. Papish. — The determination of germanium. *J. Am. Soc.*, t. 43, p. 2140 (1921).

(34) L. M. Dennis et J. Papish. — Der Bestimmung des Germaniums. *Z. Anorg. Chem.*, t. 120, p. 18 (1921).

(35) F. Feigl. — Qualitative Analyse mit Hilfe von Tupfelreaktionen. Leipzig (1931).

(36) F. Feigl. — Ueber ein neues Spezialreagens und eine neue Bestimmung für Kupfer. *Ber. der Deutsch. Chem. Ges.*, t. 56, p. 2083 (1923).

(37) F. Feigl. — Ueber silberspezifische Reagenzien und über einen neuen empfindlichen Nachweis von Silber. *Z. anal. Chem.*, t. 74, p. 380 (1928).

(38) F. Feigl, P. Krumholtz et E. Rajman. — Ueber der Nachweis von Gold, Palladium und Silber mit Dimethylaminobenzylidenerhodanin. *Mikrochemie*, t. 9, p. 165 (1931).

(39) A. Fischer. — Ueber die elektrolytische Bestimmung und Trennung von Antimon und Zinn aus ihren Sulfosalzlösungen nebst einen anhange über die Trisulfidmethod des Antimons. *Z. Anorg. Chem.*, t. 42, p. 363 (1904).

(40) H. Fischer. — Dithizon als Reagens in der qualitativen und quantitativen Mikroanalyse. *Angew. Chem.*, t. 47, p. 685 (1934).

(41) T. F. Flagg et N. H. Furman. — Studies of organic reagens and methods involving their use. *Ind. eng. Chem.* (Anal, éd.), t. 12, p. 663 (1940).

(42) R. Fresenius. — Traité d'analyse chimique quantitative, 8e éd. française. (Masson, éd.), t. 1 (1909).

(43) R. Fresenius. — Traité d'analyse chimique quantitative, 8e éd. française. (Masson, éd.), t. 2 (1909).

(44) C. Friedheim et H. Euler. — Zur quantitativen Bestimmung des Molybdans. *Ber. der Deutsch. Ch. Ges*, t. 28, p. 2061 (1895)

(45) Geilman et Brünger. — Zum Nachweis von Germanium. *Z. Anorg. Chem.*, t. 196, p. 312 (1931).

(46) G. Gutzeit. — Sur une méthode d'analyse qualitative rapide. I. De quelques réactions spécifiques et spéciales des cations et anions les plus usuels. *Helv. Chim. Acta*, t. 12, p. 714 (1929).

(47) L. A. Haddock et N. Evers. — The determination of minute amounts of copper in the presence of iron and certain other metals. *Analyst.*, t. 57, p. 495 (1932).

(48) J. H. Hamence. — The influence of salts on the adsorption of cupric ions by ferric hydroxide. *Trans. Far. Soc.*, t. 30, p. 299 (1934).

(49) M. L. Hartmann. — Qualitative and quantitative analysis of tungsten. *Chem. News*, t. 114, p. 27 et 45 (1916).

(50) Hollard et Bertiaux. — *Analyse des métaux par électrolyse* (1909).

(51) H. Holzer. — Ueber Tüpfelmethoden zum Nachweis von Edelmetallen. *Mikrochemie*, t. 8, p. 271 (1930).

(52) Hopkins et Williams. — *Réactifs organiques en analyse minérale*. Traduit de la 4e édit. angl. par J. Bernot, p. 43 (1947).

(53) A. Houot. — Contribution à l'étude des alliages d'imprimerie et des métaux plomb et étain considérés comme purs. Thèse de Doctorat, Nancy (1927).

(54) A. Jilek. — The determination of bismuth by means of thiourea. *Chem. Listy*, t. 14, p. 165 (1920).

(55) E. B. Kidson, H. O. Askew et J. K. Dixon. — Colorimetric determination of cobalt in soils and animal organs. *New. Zeal. J. Sc. Tech.*, t. 18, p. 601 (1936).

(56) R. E. Kitson et M. G. Mellon. — Colorimetric determination of germanium as molybdigermanic acid. *Ind. Eng. Chem.*, t. 16, p. 276 (1944).

(57) A. Kling et L. Lassieur. — Séparation de l'étain et de l'antimoine — Dosage de l'étain par le cupferron. *C. R. Acad. Sciences*, t. 43, p. 1112 (1920).

(58) H. S. Van Klooster. — A new reagent for the detection of cobalt. *J. A. C. S.*, t. 43, p. 746 (1921).

(59) Knorre. — Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung von Wolfram. *Ber. der Deutsch. Chem. Ges.*, t. 38, p. 783 (1905).

(60) I. M. Kolthoff. — Two delicate tests for the detection of copper and some remarks on the rhodamine test of Feigl for silver. *J. A. C. S.*, t. 52, p. 2222 (1930).

(61) P. S. Komarovski et N. S. Poloüektov. — Recherche microchimique de minimes quantités de germanium. *Chimie et Industrie*, t. 36, p. 767 oct. 1936).

(62) A. S. Komarovski et N. S. Poloüektov. — Colour reaction for molybdenum with 2-2 dipyridil. *Mickroch. Acta*, t. 1, p. 264 (1937).

(63) De Koninck. — *Traité de chimie analytique minérale*. (Dunod. éd.), 1913-1918.

(64) Lange. — Nephelometrische Analyse. Berlin (1914).

(65) A. Lassieur. — *Electroanalyse rapide.* (Les Presses Universitaires de France), Paris (1937).

(66) Lecoq de Boisbaudran. — Sur la séparation et le dosage de quelques métaux au moyen d'un courant voltaïque. *C. R. Acad. Sciences*, t. 73, p. 1322 (1871).

(67) E. Léger. — Sur une réaction caractéristique du bismuth. *J. Pharm. Chim.*, t. 18, p. 529 (1888).

(68) J. P. Longstaff. — Ammonium molybdate as a delicate reagent for stannous chloride. *Chem. News*, t. 80, p. 282 (1899).

(69) H. Lundin. — The determination of small amounts of germanium. *Transact. of the electrochem. Soc* , t. 63, p. 149 (1933).

(70) S. L. Malowan. — Über den Art und Mengennachweis des Molydans im Stahl und Eisen. *Z. Anorg. Chem.*, t. 108 p. 73 (1914 ,

(71) H. Mathieu. — *Manuel d'analyse chimique volumétrique.* (Masson, éd. , Paris (1942), p. 179.

(72) C. Mayr et F. Feigl. — Bestimmung und Trennung des Kobalts als Kobaltinitrosonaphtolverbindung. *Z. anal. Chem.*, t. 90, p. 15 (1932 .

(73) Mia-Nan-Lu. — Contribution à l'analyse chimique. Thèse, Nancy, p. 81 (1933).

(74) W. E. Mitchell. — Removing germanium from zinc sulfate solutions. *Chem. Abst.*, p. 2662 (1932).

(75) J. Moir. — Some new methods of testing for molybdenum. *J. Chem. Met. Soc. s. Af.*, t. 16, p. 191 (1916).

(76) Montignie. — Un réactif très sensible de l'ion molybdate. *Bull. Soc. Ch. France*, t. 47, p. 128 (1930).

(77) T. Moore. — The volumetric estimation of nickel. *Chem. News*, t. 72, p. 92 (1895).

(78) P. Muir. — Additional note on a process for estimating bismuth volumetrically. *J. Chem. Soc.*, t. 31, p. 658 (1877).

(79) J. H. Muller. — *A separation of germanium and arsenic.*, t. 43, p. 2550 (1921).

(80) J. T. Oats. — *Eng. and. Min. J.*, t. 144, p. 72 (1943).

(81) Ch. Orliac — *Recherche du fer, du cuivre et de l'argent dans les galènes.* Diplôme d'ét. sup., Toulouse (mai 1944.)

(82) Ch. Orliac et M. Orliac. — Dosage rapide de l'argent et de l'or dans les minerais. *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, t. 79, p. 319-339 (1944).

83) M. Orliac. — Dosage des traces de molybdène et de tungstène dans les minerais et les minéraux. *C. R. Acad. Sciences*, t. 221, p. 622 (1945).

84) J. Papish. — New occurences of germanium. *Economic geology*, t. 23, p. 660 (1928).

85) P. Pascal. — *Traité de Chimie minérale* (Masson, éd.), t. 5, p. 617 (1932).

86) *Id.*, t. 8, p. 348.

87) *Id.*, t. 10, p. 76.

88) *Id.*, t. 11, p. 1.

89) *Id.*, t. 11, p. 75.

90) T. G. Pearson. — Zur Fallüng des Zinks als Zink-salicylaldoxim. *Z. Anal. Chem.*, t. 112, p. 179 (1938).

91) N. S. Polouektov. — *J. Ap. Chem.*, t. 9, p. 2302 (1936).

92) M. E. Pozzi-Escot. — Réactions colorées de l'acide molybdique. *C. R. Acad. Sciences*, t. 138, p. 200 (1904).

93 E. Prost. — *Manuel d'analyse chim.* (Ch. Béranger, éd.), Paris, 1903.

94) P. Ray. — Mikrochemische Reaktionen von Kupfer, Nickel und Kobalt mit Rubeanwasserstoffsaüre. *Z. Anal. Chem. Ind.*, t. 79, p. 94 (1929).

95) P. Ray et R. M. Ray. — Metal compounds of rubeanic acid. *J. Soc. Chem. Ind.*, t. 3, p. 118 (1926).

96) W. Reiff. — Ueber die Mikrobestimmung des Kupfers mit Salizylaldoxim. *Mikrochemie*, t. 9, p. 424 (1931).

97) M. A. Reiss. — Ueber die Benutzung einiger Oxalsaurersalze in der Analyse. *Ber. Deutsch. Chem. Gesell.*, t. 14, p. 1172 (1881).

98) E. H. Riesenfeld. — *Manuel pratique de Chimie minérale.* (Dunod, éd.), 1940.

99) H. L. Riley. — The separation and determination of copper and nickel by salicylaldoxime. *J. C. S.*, p. 895 (1933).

100) A. P. Rollet. — Sur un nouveau dosage colorimétrique du nickel. *C. R. Acad. Sciences*, t. 183, p. 212 (1926).

101) T. K. Rose. — Detection of gold in dilute solutions. *Chem. News*, t. 66, p. 271 (1892).

102) E. B. Sandell. — Determination of tungsten in silicate rocks. *Ind. Eng. Chem.* (Anal, éd.), t. 18, p. 163 (1946).

103) Saywell et Cunningham. — Determination of iron colorimetric o-phenanthroline method. *Ind. Eng. Chem.* (Anal., éd.), t. 9, p. 67 (1937).

(104) L. Schicht. — On the electrolytic determination of metals. *Chem. News*, t. 41, p. 280 (1880).

(105) A. Schleicher. — Qualitative Mikroanalyse durch Electrolyse und Spektrographie. *Z. Anal. Chem.*, t. 101, p. 241 (1935).

(106) W. R. Schoeller et C. Jahn. — The precipitation of tungstic acid by tannin. *Analyst*, t. 52, p. 506 (1927).

(107) A. G. Scobie. — *Ind. Eng. Chem.* (Anal, éd.), t. 15, p. 79 (1943).

(108) W. W. Scott. — *Stand. meth. Chem. Anal.*, p. 1930 (1920).

(109) C. P. Sideris. — Colorimetric microdetermination of iron. *Ind. Eng. Chem.* (Anal, éd.), t. 14, p. 756 (1942).

(110) Slavin. — *Eng. Min. J.*, t. 134, p. 509 (1933).

(111) E. F. Smith et W. S. Hoskinson. — Electrolysis of molybdenum solutions. *Chem. News*, t. 53, p. 278 (1886).

(112) B. A. Soule. — α furildioxime as a reagent for the detection and determination of nickel. *J. A. C. S.*, t. 47, p. 981 (1925).

(113) F. J. Stare et C. A. Elvehjem. — Cobalt in animal nutrition. *J. Biol Chem.*, t. 99, p. 473 (1932).

(114) U. C. Tainton et K. C. Clayton. — Germanium in relation to electrolytic zinc production. *Metal. Ind.* (London), t. 37, p. 229 et 326 (1930).

(115) A. Tchakirian. — Dosage titrimétrique de l'acide germanique. *C. R. Acad. Sciences*, t. 187, p. 229 (1928).

(116) M. Tchillikin. — Zur Bestimmung von Wolfram. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, t. 42, p. 1302 (1909).

(117) A. Travers. — Dosage colorimétrique du tungstène. *C. R. Acad. Sciences*, t. 166, p. 416 (1918).

(118). A. Travers. — Sur une nouvelle séparation de l'étain et du tungstène dans les wolframs stannifères. *C. R. Acad. Sciences*, t. 165, p. 408 (1917).

(119) A. Travers. — Nouveau dosage volumétrique du molybdène et du vanadium dans les aciers. *C. R. Acad. Sciences*, t. 165, p. 362 (1917).

(120) A. Travers. — Action du mélange 5 IK + IO_3 K sur le paramolybdate d'ammonium du commerce en présence d'un excès de IK. *Chimie et Industrie*, t. 12, p. 217 (1924).

(121) A. Travers et Malaprade. — Contribution à l'étude de l'acide molybdique et des molybdates. *Bull. Soc. Ch.*, t. 39, p. 1544 (1926).

(122) W. Treadwell. — *Manuel de Chimie analytique* (Dunod, éd.), t. 1, Paris (1943).

(123) W. Treadwell. — *Manuel de Chimie analytique* (Dunod, éd. t. 2, Paris (1943).

(124) L. Tschugaeff. — Ueber eine neues empfindliches Reagens auf Nickel. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, t. 38, p. 2540 (1905).

(125) L. Tschugaeff et B. Orelkin. — Ueber eine empfindliche Eisenreaktion und über eine Methode zur kolorimetrischen Eisenbestimmung. *Z. Anorg. Chem.* t. 89, p. 401 (1914).

(126) G. Urbain. — Analyse spectrographique des blendes. *C. R. Acad. Sciences*, t. 149, p. 602 (1909).

(127) L. Vanino et F. Treubert. — Über Wismuthoxydul. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, t. 31, p. 1113 (1898).

(128) G. Vortmann. — Electrolytische Bestimmung von Metallen als Amalgame. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, t. 24, p. 2760 (1891).

(129) J. H. Wilson et M. Fieldes. — A combined chemical and spectrographic method for the determination of traces of tungsten in rocks. *Analyst*, t. 69, p. 12 (1944).